

DIE OLIGOMERISIERUNG VON
SUBSTITUIERTEN ENDSTÄNDIGEN
ALKINEN MIT
RHODIUM-KOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie der

Johannes - Gutenberg - Universität Mainz

vorgelegt von von

Thomas Rüping

geb. in Düsseldorf

Mainz 1985

D I E O L I G O M E R I S I E R U N G V O N
S U B S T I T U I E R T E N E N D S T Ä N D I G E N
A L K I N E N M I T
R H O D I U M - K O M P L E X E N

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
z u r E r l a n g u n g d e s D o k t o r g r a d e s d e r
N a t u r w i s s e n s c h a f t e n

am Fachbereich Chemie der
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Thomas Rüping
geb. in Düsseldorf

M a i n z 1 9 8 5



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554425_0013

漢
齒
難
志

Dekan: Prof. Dr. R.C. Schulz

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Singer

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Gattow

Tag der mündlichen Prüfung: 2.7.1985

沒齒難忘

(auch ohne Zähne werd' ich Euch nicht vergessen...)

(chinesische Spruchweisheit)

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. H. Singer, für die Überlassung des Themas, für die fruchtbaren Ratschläge und Diskussionen, für seine Korrekturen und für seine Geduld und Großzügigkeit bei der Betreuung.

Weiterhin danke ich allen Kollegen und Freunden, die durch Unterstützung vielfältigster Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich erwähnt seien Pierrette, Wolfgang R., Harun, Karl-Heinz, Uli, Ludger, Klaus, Charly, Wolfgang C., Werner, Hans-Albert, Michael, Lai Yi, Ruth, Barbara, Heike und Michel.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

Einleitung

1. Ziel der Arbeit	1
2. Verzeichnis der benutzten Abkürzungen, Größen und Konstanten	2
3. Überblick über die zum Thema bereits vorliegenden Ergebnisse	4

Hauptteil

4. Allgemeines zur Versuchsdurchführung	9
5. Die Bestimmung des Meßfehlers und anderer statistischer Größen für die gaschromatographischen Analysen	11
6. Einzelexperimente mit verschiedenen Rhodium-Komplexen, Substraten, Liganden und Lösungsmitteln	15
6.1. Die Umsetzung von Substraten, die verschiedene funktionelle Gruppen enthalten, mit $(PPh_3)_3RhCl$	15
6.2. Die Umsetzung verschiedener Alkinole mit $[C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und verschiedenen Liganden	16
6.3. Die Umsetzung von Methylbutinol mit $[C_8H_{14})_2RhCl]_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln	18
6.4. 1-Alkin-3-ole als Liganden verschiedener Rhodium-Komplexe	19
7. Darstellung und Identifizierung sowie kinetische Untersuchungen mit verschieden substituierten 1-Alkinen	23
7.1. 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine	23
7.1.1. Die Darstellung der 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine	23
7.1.2. Die Identifizierung der 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine	27
7.1.3. Die Darstellung der Bis(Trimethylsilyloxy)alkenine	44
7.1.4. Die Identifizierung der Bis(Trimethylsilyloxy)-alkenine	46

7.1.5. Kinetische Untersuchungen der Dimerisierung von 3-Trimethylsilyloxy-1-alkinen	62
7.2. Äthynylcyclohexanol-d ₂	85
7.3. 3-Phenyl-3-methoxy-1-butin und 3-Methyl- 3-methoxy-1-butin	89
7.3.1. Synthesen	89
7.3.2. Identifizierungen	90
7.3.3. Kinetische Messungen	90
7.4. Cis- und trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol	93
8. Ligandkonzentrations-Steuerungskarten	98
8.1. Das Prinzip der Ligandkonzentrations-Steuerungskarten	98
8.2. Das System $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ / Methylbutinol / Liganden	101
8.2.1. Die Optimierung des Katalysatorsystems	101
8.2.2. Arbeitsvorschrift für die Oligomerisierung	102
8.2.3. Vergleichssubstanzen	103
8.2.4. Eichung	107
8.2.5. Meßergebnisse und Diskussion	107
8.2.5.1. Triphenylamin	110
8.2.5.2. Triphenylarsin	112
8.2.5.3. Triphenylstibin	114
8.2.5.4. Triphenylphosphin	116
8.2.5.5. Diphenylcyclohexylphosphin	120
8.2.5.6. Phenylcyclohexylphosphin	122
8.2.5.7. Tricyclohexylphosphin	124
8.2.5.8. Tri-p-tolylphosphin	128
8.2.5.9. Tri-p-chlorphenylphosphin	130
8.2.5.10. Tri-o-tolylphosphin	133
8.2.5.11. Tri-o-methoxyphenylphosphin	135
8.2.5.12. Tribenzylphosphin	138
8.2.5.13. Tri-n-butylphosphin	140
8.2.5.14. Tris-2,6-dimethylphenylphosphit	143
8.2.5.15. 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phospha- bicyclo-[2,2,2]-octan	145
8.2.6. Gesamtbetrachtung der Ergebnisse	147
8.2.7. Der Zusammenhang der Reaktionsparameter mit Molekülparametern der Liganden	149
8.2.7.1. Allgemeines	149
8.2.7.2. Berechnungen der Matrizen	151

	Seite
8.2.7.3. Diskussion	159
8.3. Das System $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ / Phenylacetylen / Liganden	166
8.3.1. Arbeitsvorschrift für die Reaktion und die gaschromatographische Analyse	166
8.3.2. Meßergebnisse	166
8.3.3. Auswertung und Diskussion	169
8.3.3.1. Allgemeines	169
8.3.3.2. Berechnungen der Matrizen	172
8.3.3.3. Diskussion	175
<u>Anhang</u>	
9. Mathematische Grundlagen der statistischen Auswertungen	182
9.1. Die lineare Regression	182
9.1.1. Mittelwert, Standardabweichung, Irrtums- wahrscheinlichkeit, Vertrauensgrenzen	182
9.1.2. Nullhypothese und Alternativhypothese	182
9.1.3. Vergleich einer empirischen Verteilung mit der GAUSS'schen Normalverteilung	184
9.1.4. Prüfung der Linearität einer Regression mit Hilfe eines F-Testes	187
9.2. Die multiple nichtlineare Regression	188
9.2.1. Achsenabschnitt, Regressionskoeffizienten	188
9.2.2. Standardabweichung	190
9.2.3. Nichtlineares Bestimmtheitsmaß	190
10. Computerprogramme mit Erläuterungen	191
11. Zusammenfassung	221
12. Literaturverzeichnis	224

1. Ziel der Arbeit

1968 dimerisierten SINGER und WILKINSON ¹⁾ α -Hydroxyacetylene und Phenylacetylen mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ als Katalysator. SCHMITT ³⁾⁹³⁾, MARCY ⁴⁾, SCHAEFER ⁵⁾⁹²⁾, KLINGER ⁶⁾ und KLASSEN ⁷⁾ untersuchten diese Reaktion näher.

SCHAEFER stellte für die Dimerisierung von α -Hydroxyacetylenen eine Reihe zunehmender Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung auf. Diese und andere α -Hydroxyacetylene sollen mit einer Methoxy- bzw. einer Trimethylsilyloxygruppe veräthert, die neu entstandenen Äther spektroskopisch charakterisiert und für sie die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, in eine Reihe gebracht und mit der von SCHAEFER verglichen werden.

HARTMANN ⁹⁾ erstellte für das System 3-Methyl-1-buten-3-ol/Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel/Phosphorliganden Ligandkonzentrations-Steuerungskarten. Analog dazu sollen für die Systeme Methylbutinol/Bis(cycloocten)rhodiumchlorid/Liganden und Phenylacetylen/Bis(cycloocten)rhodiumchlorid/Liganden Steuerungskarten erstellt werden.

Weiterhin sind Versuche mit deuterierten Substraten und deuterierten Lösungsmitteln geplant.

Die Auswertungen sollen mit Hilfe umfangreicher statistischer Rechnungen ⁸²⁾ vorgenommen werden.

Als Gesamtergebnis werden Aussagen über den noch weitgehend unbewiesenen Reaktionsmechanismus der Oligomerisierung von substituierten 1-Alkinen mit Rhodium-Katalysatoren erwartet.

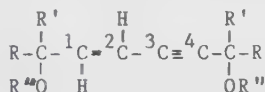
2. Verzeichnis der benutzten Abkürzungen, Größen und Konstanten

Ph, Ø	: Phenyl
nor	: Norbornadien
mes	: Mesitylen
Cy	: Cyclohexyl
COT	: Cycloocten
COD	: Cycloocta-1,5-dien
TMSO	: Trimethylsilyloxy
Cp	: Cyclopentadienyl
Me	: Methyl
Et	: Äthyl
TBAI	: Tertiärbutylammoniumiodid
PÄ	: Petroläther
DMF	: Dimethylformamid
$\bullet\{Rh\}$	: ligand- und substratfreier Rhodiumkomplex
K	: Katalysator
M	: Monomeres
M-M	: Dimeres
M-M-M	: Trimeres
$(M)_n K$	: Komplex mit n einzeln koordinierten Monomeren
L	: Ligand
M	: Metall
S	: Substrat
$[X]_t$	: Konzentration des Stoffes X zum Zeitpunkt t
$[X]_0$	: Anfangskonzentration des Stoffes X
v	: Reaktionsgeschwindigkeit
k	: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{exp.}$	: experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante
F	: Frequenzfaktor
A	: Konstante der ARRHENIUS-Gleichung
T	: absolute Temperatur [K]
t	: Zeit [s]
K	: Gleichgewichtskonstante
R	: ideale Gaskonstante = 8,3143 [J/grd/mol]

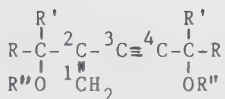
e : Basis des natürlichen Logarithmus = 2,7183
h : PLANCK'sches Wirkungsquantum = $6,624 \cdot 10^{-27}$ [erg.s]
B : BOLTZMANN-Konstante = $1,3805 \cdot 10^{-16}$ [erg/grd]
:=100 : wird definitionsgemäß = 100 gesetzt
E-5 : 10^{-5}

Weitere Definitionen und Erläuterungen zu den statistischen Größen befinden sich in Kapitel 9.

Beim "1,4-Dimeren" handelt es sich um ein 1,4-disubstituiertes transständiges geradkettiges Vinylacetylen:



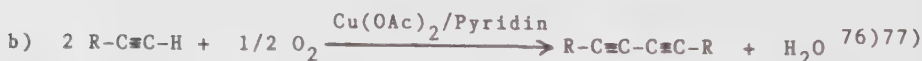
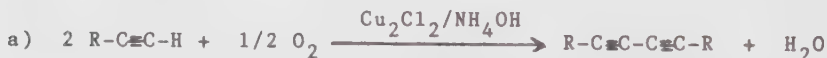
Das "2,4-Dimere" stellt ein 2,4-disubstituiertes verzweigt-kettiges Vinylacetylen dar:



3. Überblick über die zum Thema bereits vorliegenden Ergebnisse

Die Dimerisierung endständiger Acetylene kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen.

Das erste Verfahren, eine oxidative Verknüpfung von endständigen Acetylenen zu Diinen, wurde 1869 von GLASER ⁷⁴⁾⁷⁵⁾ bei der Umsetzung von Phenylacetylenen mit Cu(I)-Salzen als Katalysator entdeckt und wird nach ihm als GLASER-Kupplung bezeichnet. Heute unterscheidet man im wesentlichen zwei Varianten:



Bei beiden Methoden dienen Cu(II)-Ionen als Oxidationsmittel. Mit den Basen Ammoniak und Pyridin werden bei der Reaktion freiwerdende Protonen abgefangen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die C-C-Verknüpfung angesehen.

Das zweite Verfahren ist eine unter Disproportionierung verlaufende Addition endständiger Acetylene zu Eninen:



Ein Dimeres dieser Art wurde erstmals von STRAUSS ⁷⁸⁾ entdeckt. Bei der oxidativen Verknüpfung von Phenylacetylen fand er neben 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien das 1,4-disubstituierte transständige Vinylacetylen 1,4-Diphenylbut-1-en-3-in und als Nebenprodukt cis-1,4-Diphenylbut-1-en-3-in, jedoch kein 2,4-disubstituiertes Vinylacetylen.

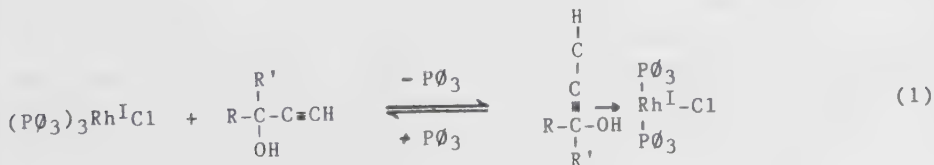
Die Dimerisierung von endständigen Acetylenen mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid als Katalysator beschreiben H. SINGER und G. WILKINSON ¹⁾ für α -Hydroxyacetylene, R.J. KERN ⁷⁹⁾ für Phenylacetylen, S. YOSHIKAWA et al. ⁸⁰⁾ für verschiedene 1-Alkine und L. CARLTON und G. READ ⁸¹⁾ für 1-Octin und Phenylacetylen.

Während SINGER und WILKINSON selektiv das 1,4-disubstituierte trans-ständige Vinylacetylen erhielten, konnten CARLTON und READ auch das 2,4-disubstituierte Vinylacetylen nachweisen.

Der von SINGER und WILKINSON postulierte Reaktionsmechanismus geht auf Vorarbeiten von MERIWETHER et al. ⁸⁵⁾⁸⁶⁾ zurück und wurde von KERN, YOSHIKAWA et al. auch für andere endständige Acetylene übernommen.

Folgender Reaktionsmechanismus wird diskutiert:

- Unter Substitution eines Triphenylphosphins bildet sich mit Rhodium(I) ein π -Komplex des endständigen Acetylens (s. Reaktionsgleichung (1) der nachfolgenden Abbildung).
- Es folgt die oxidative Addition eines zweiten Acetylenmoleküls an den Katalysator. Dabei geht Rh(I) in Rh(III) über und der planar-quadratische Komplex des Rh(I) in einen oktaedrischen Komplex des Rh(III). Der entstehende Komplex kann sich möglicherweise über eine H-Brückenbindung zwischen dem Wasserstoff der Hydroxygruppe und Chlor stabilisieren (2).
- Das σ -gebundene Acetylid wird in einer Einschiebungsreaktion auf den endständigen Kohlenstoff des π -gebundenen Acetylens übertragen. Über einen 4-Elektronen-4-Zentren-Übergangszustand entsteht ein pentakoordinierter Rh(III)-Komplex, bei dem das Dimer über eine σ -Bindung an das Zentralatom gebunden ist (3).
- In einer reduktiven Eliminierung bildet sich anschließend durch eine Hydrid-Übertragung über einen 4-Elektronen-3-Zentren-Übergangszustand das Dimer, welches in einem planarquadratischen Rh(I)-Komplex über die Dreifachbindung π -gebunden vorliegt (4).
- Die Reaktion wird mit der Substitution des Dimers durch ein Triphenylphosphin oder ein Monomeres abgeschlossen. Weitere Reaktionszyklen können sich anschließen (5).



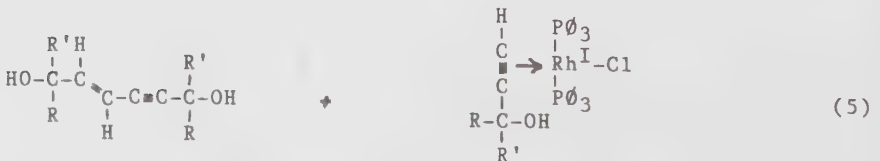
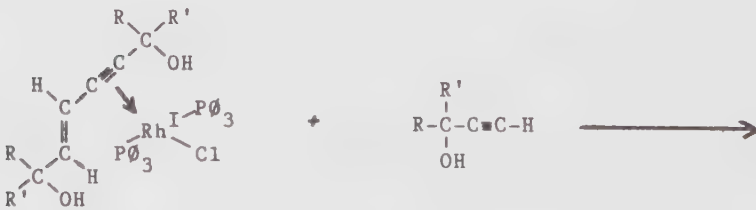
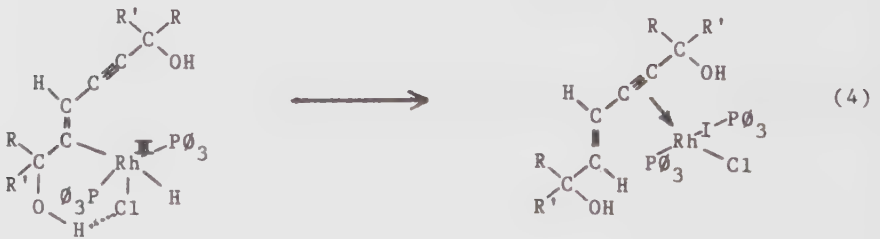
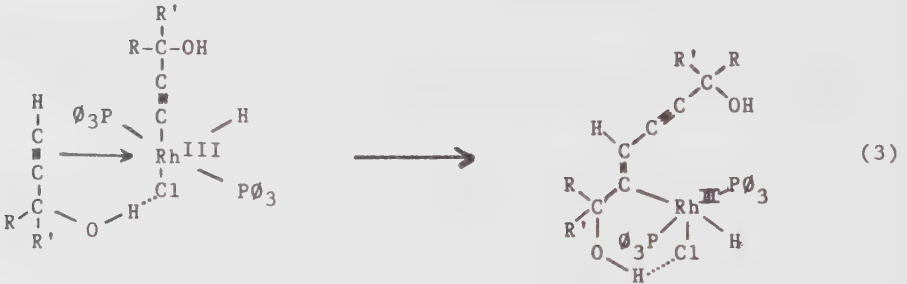
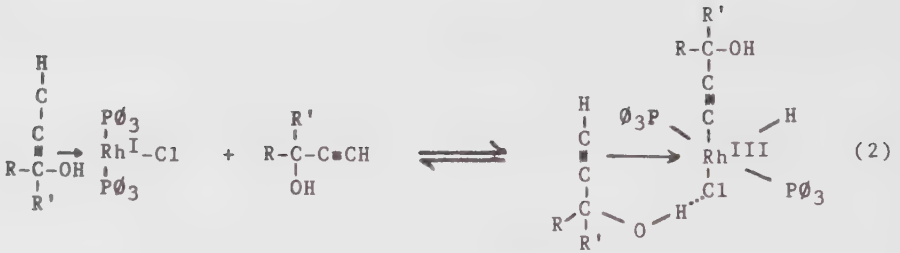


Abb. 1: Mechanismus der Dimerisierung von α -Hydroxyacetylenen

Keiner der vorgeschlagenen Reaktionsschritte konnte bisher für diese Reaktion nachgewiesen werden. Der Reaktionsmechanismus gründet sich lediglich auf Rückschlüsse aus analogen Reaktionen des Rhodiums und Iridiums mit ähnlichen Substratmolekülen.

Die von SCHMITT durchgeführten kinetischen Untersuchungen führten zu folgendem allgemeinen Reaktionsschema:

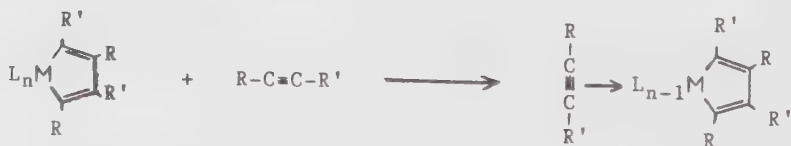


Dieser Ansatz berücksichtigt den beobachteten Abfall der Monomerkonzentration nach zweiter Ordnung und nimmt als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die irreversible C-C-Verknüpfung an.

Neben Dimeren können bei der vorstehend beschriebenen Reaktion auch höhere Oligomere entstehen. Die Darstellung zyklischer und linearer Trimerer des Phenylacetylen und anders substituierter Alkine ist z.B. mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ möglich⁸⁴⁾⁻⁸⁹⁾. Mit $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ als Katalysator und AsPh_3 als Ligand konnte SCHMITT bei der Umsetzung von 3-Methylbut-1-in-3-ol erstmals zwei zyklische Trimere des eingesetzten Substrates nachweisen.

Der Mechanismus solcher Trimerisierungen ist ebenfalls nicht bekannt. Im Anschluß an den vierten Reaktionsschritt könnte ein weiteres Substratmolekül oxidativ an das Zentralatom gebunden werden. Die folgende Insertionsreaktion und Hydridübertragung analog zur Dimerisierung ließen lineare Trimere erwarten.

Für die Entstehung von cyclischen Trimeren wird der im nachfolgenden Schema beschriebene Mechanismus diskutiert. Auch bei Trimerisierungen sind die katalytisch aktiven Spezies bisher noch nie isoliert worden, sondern lediglich Metall-Acetylen- und Metallacyclopentadien-Komplexe. Sie werden allgemein für die entscheidenden Intermediärprodukte gehalten. Hierfür gibt es insbesondere mit Nickel- und Kobaltkomplexen zahlreiche Belege⁶⁰⁾⁹¹⁾²⁴⁾⁹⁴⁾.



4. Allgemeines zur Versuchsdurchführung

Die Mikroelementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz ausgeführt.

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) und teilweise auch die Siedepunkte wurden mit einer Apparatur der Firma Mettler, Modell FPl, bestimmt.

Die NMR-Spektren wurden mit 60-MHz-Spektrometern der Firmen Jeol und Bruker (Modell WP 60 CW) aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Varian Mat (Modell Varian CH7 A) aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Spektrometern der Firma Perkin-Elmer (Typ 597 und 700) als KBr-Preßlinge (5 mg Substanz auf 200 mg KBr). In einigen Fällen wurden auch Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten vermessen. Die Spektren von Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Fenstern aufgenommen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit Gaschromatographen der Firma Carlo Erba (Modelle Fractovap, Serien 2101 und 2200) durchgeführt. Die Geräte waren mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet. Die gepackten 2 m langen Glassäulen hatten einen Innendurchmesser von ca. 2 mm und waren mit verschiedenen Belegmaterialien auf Chromosorb gefüllt. Nähere Angaben hierzu sowie Ofen- und Injektortemperaturen finden sich bei den jeweiligen Versuchen. Als Trägergas diente Stickstoff. Der Trägergasstrom betrug zwischen 30 und 50 ml/min.

Die Aufzeichnung der Chromatogramme erfolgte mit Schreibern der Firmen Leeds & Northrup (Speedomax Recorder), Servogor (RE 511) und Kipp & Zonen (BD 12). Die Bestimmung der Peakflächen erfolgte entweder per Hand - es wurden die Peaks selber oder bei Schreibern mit Integratoren die Integrationslinien vermessen - oder numerisch mit einem Autolab Minigrator der Firma Spectra-Physics.

Bei zeitabhängigen Messungen wurden die Proben in Abständen von 5 bis 30 Minuten gezogen. Bei besonders schnellen Reaktionen

erfolgte die Analyse nicht unmittelbar nach Entnahme; vielmehr mußten die Proben in flüssigem Stickstoff eingefroren und bis zur Untersuchung im Tiefkühlfach aufbewahrt werden. Die Einspritzmengen betrugen 0,1 bis 0,4 µl. Im Verlauf der Messungen wurde die Ofentemperatur bis auf maximal 300°C erhöht, um auch Trimere und Liganden von der Säule zu entfernen. Die genauen Bedingungen sind bei den jeweiligen Versuchen angegeben. Zur Feststellung der Ausgangskonzentrationen wurde das Reaktionsgemisch vor Zugabe des Katalysators jeweils mehrere Male injiziert und analysiert. Die Korrekturfaktoren der einzelnen Substanzen wurden in gesonderten Meßreihen durch Einwaage verschiedener Mengen des jeweiligen Stoffes ermittelt. Sie sind für kleine und große Mengen unterschiedlich, so daß den Konzentrationsberechnungen ein mit der Stoffmenge variierender Korrekturfaktor zugrunde gelegt werden mußte.

Die häufig eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen Strem Chemicals (Phosphinliganden), Degussa ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (Durol), Fluka (Phenylacetylen), BASF (Methylbutinol), Merck (n-Pentan) und Riedel-de-Haën (o-Xylol) bezogen.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Aluminiumfolien der Firma Merck (Typ 60 F₂₅₄) durchgeführt, die mit Kieselgel beschichtet waren.

Destillationen kleiner Mengen wurden in einer Spaltrohrkolonne der Firma Fischer durchgeführt; etwas größere Mengen wurden in einer Teflon-Drehbandkolonne der Firma Normag destilliert.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vorschriften des Organikums getrocknet und gereinigt.

Die statistischen Rechnungen wurden mit einem Apple IIe-Computer durchgeführt.

7. Die Bestimmung des Meßfehlers und anderer statistischer Größen für die gaschromatographischen Analysen

Die mit der wichtigsten quantitativen Analysenmethode dieser Arbeit, der Gaschromatographie, ermittelten Werte entstammen fehlerbehafteten Messungen und sind deshalb selbst mit einem Fehler behaftet ³⁶⁾. Die Kenntnis dieses Fehlers ist zur Angabe einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, mit der das Ergebnis als gesichert angesehen werden kann, unerläßlich. Eine weitere Grundvoraussetzung zur Durchführung von Regressionsanalysen ist der Nachweis, daß die Meßwerte normalverteilt sind ²⁷⁾. Zur Erlangung der hierzu notwendigen Daten wurde ein für diese Arbeit typisches Reaktionsgemisch aus Lösungsmittel, innerem Standard, Monomerem, Dimerem und anderen Oligomeren sowie einem Liganden 76 mal hintereinander unter gleichbleibenden Bedingungen mit den auch sonst verwendeten Apparaturen analysiert. Das Gemisch bestand aus 90,68 mg 3-TMSO-3,4,4-trimethylpent-1-in, 39,47 mg eines Gemisches aus 2,4- und 1,4-Dimerem sowie Trimerem, 0,49988 g Durol, 53,18 mg PPh₃ und 2,5 ml o-Xylol. Die zur Messung verwendete GC-Säule war mit 10% OV-1 auf Chromosorb belegt. Die Ofen- bzw. Injektortemperatur betrug 100-300°C bzw. 300°C, die Schreiberempfindlichkeit 5 mV, das Papier wurde mit 1 cm/min transportiert (Schreiber: Kipp & Zonen). Die erhaltenen Gaschromatogramme sind schematisch in Abb. 2 dargestellt.

Um gleiche Bedingungen zu gewährleisten, wurde während der Messung lediglich die Empfindlichkeit, wie in Abb. 2 angegeben, umgeschaltet, nicht aber die leicht ansteigende Nulllinie korrigiert. Die Auswertung erfolgte per Hand durch Abzählen der vom Integrator überstrichenen Kästchen. Der Fehler dieser Methode, ca. 1,5%, ist wesentlich größer als bei Methoden, die sich der elektronischen Datenverarbeitung bedienen ²⁵⁾²⁶⁾. Bei diesen ist die Umwandlung des analogen Ausgangssignals in eine digitale Form genauer (Fehler ca. 0,1%) und reproduzierbarer möglich.

Die numerische Auswertung erbrachte Ergebnisse, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

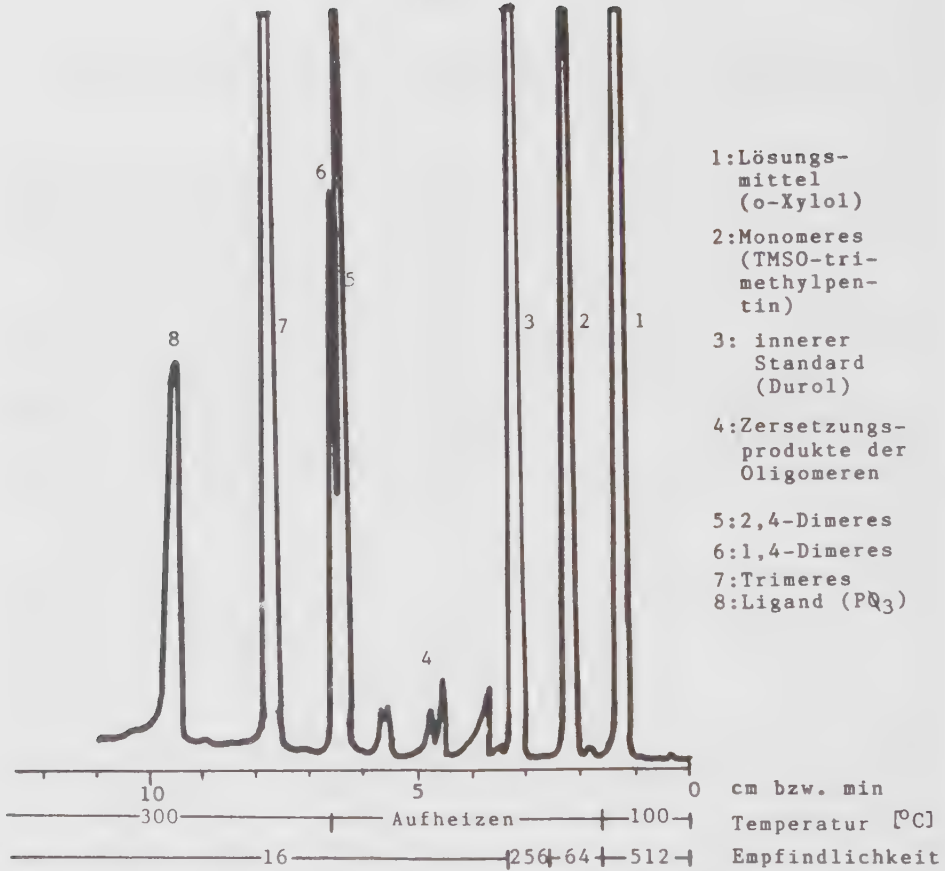


Abb. 2: Schematische Darstellung eines Gaschromatogramms des im Text beschriebenen Gemisches

Tab. 1: Statistische Daten zur Bestimmung des Meßfehlers bei der Bestimmung der Peakflächen

Substanz	Streubereich von $I \cdot 10^2$	Mittelwert $\bar{I} \cdot 10^2$	Standardab- weichung $s \cdot 10^3$
Lösungsmittel (o-Xylol)	113,1-213,9	170,10	217
Monomeres (TMSO-trimethyl- pentin)	14,9-17,5	16,24	6,27

(Zur Bedeutung von I siehe S. 192)

Dimeres (Bis(TMSO)-hexa-methyldecenin)	3,808-5,177	4,37	2,56
Ligand (PPh ₃)	4,889-7,772	6,75	4,50

Substanz	mittl. Fehler des Mittelwertes $\bar{s}_I$	prozentualer Fehler	95%-Vertrauensbereich
Lsgm.	(1,70) $\pm$ 0,03	$\pm 1,5\%$	1,651 $\leq I \leq$ 1,750
Mon.	[(1624) ± 8] $\cdot 10^{-4}$	$\pm 0,5\%$	0,161 $\leq I \leq$ 0,164
Dim.	[(437) ± 3] $\cdot 10^{-4}$	$\pm 0,7\%$	(4,31 $\leq I \leq$ 4,42) $\cdot 10^{-2}$
Lig.	[(675) ± 5] $\cdot 10^{-4}$	$\pm 0,8\%$	(6,65 $\leq I \leq$ 6,85) $\cdot 10^{-2}$

Zum Nachweis der Normalverteilung der Daten wurden diese dem CHI-QUADRAT-Test unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: CHI-QUADRAT-Test auf Normalverteilung

Sub- stanz	Zahl der Klas- Frei- sen heits- grade		Klassen- breite	$\hat{\chi}^2$	$\chi^2_{v;0,05}$ $\chi^2_{v;0,1}$ (Tabellenwerte)		MuB H_0 auf 5%- 10%-Niv. verworfen werden?
Lsgm.	8	5	0,1	9,40	11,07	9,24	nein ja
Mon.	9	6	0,0025	9,42	12,59	10,64	nein nein
Dim.	7	4	0,0020	4,11	9,49	7,78	nein nein
Lig.	7	4	0,0035	3,01	9,49	7,78	nein nein

Aufgrund dieses als auch nach dem KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Test und den Regeln " $0,9 < \bar{I}/\bar{I} < 1,1$ " und " $3s < \bar{I}$ " muß die Nullhypothese "Die Daten entstammen einer normalverteilten Grundgesamtheit" nur beim Lösungsmittel auf dem 10%-Niveau verworfen werden (Bedeutung der Größen und Erläuterungen zur Rechnung siehe Kap. 9.1.2 und 9.1.3).

Der GC-Meßfehler ist bei den Hauptbestandteilen des Gemisches, die bei geringen Empfindlichkeiten registriert werden, nur unwesentlich geringer als bei Spuren; beim Lösungsmittel o-Xylol ist er sogar größer, was daran liegen wird, daß die Sättigungsgrenze des Detektors

bei manchen Proben bereits überschritten war.

Die Einflüsse von Ofentemperatur, Peakform und kleinen Schwankungen der Nulllinie auf die Genauigkeit sind gering.

6. Einzelexperimente mit Rhodium-Komplexen, Substraten, Liganden und Lösungsmitteln

6.1. Die Umsetzung von Substraten, die verschiedene funktionelle Gruppen enthalten, mit $(PPh_3)_3RhCl$

SINGER und WILKINSON setzten außer verschiedenen α -Hydroxyacetylenen auch Substanzen anderer Stoffklassen wie HCN, H_2S sowie p-Tolylthiol mit $(PPh_3)_3RhCl$ um. Dabei stellte sich heraus, daß HCN, H_2S und Tolylthiol als Austauschliganden fungieren, wobei definierte Komplexe mit diesen Substanzen entstehen, während die α -Hydroxyacetylene auch als Substrate des Ausgangskomplexes auftreten, von dem sie katalytisch zu höheren Oligomeren, hauptsächlich Dimeren, umgesetzt werden. Vor diesem Hintergrund bieten sich auch Versuche mit anders substituierten Acetylenen und Nitrilen an. Einige typische Experimente seien nachfolgend beschrieben.

Versuche mit 3-Chlorbut-1-in

Verschiedene Mengen 3-Chlorbut-1-in (0,5-1,5 ml) wurden in 3-5 ml Toluol und 0,1-0,5 ml Mesitylen mit 21-40 mg $(PPh_3)_3RhCl$ ($\sim [2-4] \cdot 10^{-2}$ mmol) und 0-252 mg PPh_3 (0-1 mmol; Ligand-Rh-Molverhältnisse von 0:1 bis $\sim 25:1$) bei $60^\circ C$ unter Ar-Atmosphäre zur Reaktion gebracht. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches nach 30 min. und nach 20 h ergab, daß keine Oligomere gebildet wurden.

Versuche mit Methylbutinol und Nitrilen

Versuche zur Codimerisierung von Methylbutinol und Nitrilen verliefen negativ. Folgende drei Substanzgemische wurden unter Ar-Atmosphäre zur Reaktion gebracht:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. 0,8 ml Pivalonitril | 2. 1,0 ml DL-Milchsäurenitril |
| 0,2 ml Methylbutinol | 0,2 ml Methylbutinol |
| 3,0 ml Toluol | 3,5 ml Toluol |
| 0,1 ml Mesitylen | 0,1 ml Mesitylen |
| 15 mg $(PPh_3)_3RhCl$ | 16 mg $(PPh_3)_3RhCl$ |
| 5h $60^\circ C$ und 1h $90^\circ C$ | 1h $60^\circ C$ und $1\frac{1}{2}$ h $90^\circ C$ |

3. 3,5 ml Acetonitril
0,3 ml Methylbutinol
0,1 ml Mesitylen
17 mg $(PPh_3)_3RhCl$
1h 60°C und 1 $\frac{1}{2}$ h 90°C

In allen drei Fällen waren Mischdimere gaschromatographisch nicht nachzuweisen. Auch die Dimerisierung des Methylbutinols war sehr stark gehemmt oder ganz unterbunden. Wahrscheinlich führt der hohe Überschuß des Nitrils, bezogen auf den Rhodiumkomplex, zur Bildung inaktiver Nitrilkomplexe.

Versuche mit Acetylen

Acetylen wurde bei Raumtemperatur in eine Lösung von $(PPh_3)_3RhCl$ in Toluol eingeleitet. Die anschließende gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung ergab keine Hinweise auf entstandene niedermolekulare Produkte. In Gegenwart von Methylbutinol bildeten sich lediglich Methylbutinol-Dimere.

Versuche mit 3-Methylbuta-1,2-dien

Nach den Untersuchungen von MARCY ⁴⁾ lag die Vermutung nahe, daß Allene in Gegenwart des Wilkinson-Komplexes Oligomerisierungen eingehen. Zur Klärung dieser Frage wurde u.a. der folgende Versuch unternommen:

3-Methylbuta-1,2-dien (0,3 ml) wurde in 2,9 ml Toluol mit 88 mg Durol, 51 mg $(PPh_3)_3RhCl$ und 66 mg PPh_3 bei 90°C unter Ar-Atmosphäre in einem kleinen Druckgefäß 5 h zur Reaktion gebracht. Im Gaschromatogramm konnten keine Abnahme der Monomerkonzentration und keine Oligomeren festgestellt werden. Nach einer Zugabe von 0,2 ml Methylbutinol waren geringe Mengen der Dimere des Methylbutinols, jedoch keine Mischdimere nachzuweisen.

- 6.2. Die Umsetzung von Alkinolen mit $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und verschiedenen Liganden

Versuche mit Methylbutinol und Aminliganden

Versuche SCHMITTs einer Umsetzung des Methylbutinols mit Rhodi-

umkatalysator und mit Triphenylamin als Ligand ergaben maximal 9% Ausbeute. In einigen Versuchen sollten andere N-Liganden eingesetzt werden.

Zu drei Lösungen von 0,8 ml Methylbutinol in 3,7 ml Toluol wurden je 0,5 ml Mesitylen als innerer Standard, 20 mg μ -Dichloro-tetrakis-(π -cycloocten)dirhodium und entweder 80 mg p-Nitroanilin oder 96 mg Pyridin oder 46 mg Triäthylamin hinzugefügt. Die Ansätze wurden bei 75°C mehrere Stunden zur Reaktion gebracht und anschließend gas-chromatographisch untersucht (10% OV-1). Dabei waren in allen Fällen die Oligomeren ausbeuten so gering, daß weitere Versuche nicht lohnend erschienen.

Umsetzung verschiedener Alkinole mit Bis(diphenylphosphino)äthan
Einige in dieser Arbeit verwendete Alkinole enthalten ein asymmetrisch substituiertes α -C-Atom und liegen als Racemat vor. Bei einer Dimerisierung solcher Gemische mit Rh-Komplexen, die durch asymmetrisch substituierte Liganden optisch aktiv sind, entstehen Verbindungen mit 2 Asymmetriezentren, also insgesamt 4 verschiedene Konfigurationsisomere, wobei durch optische Induktion bestimmte Isomere bevorzugt gebildet werden könnten. Die folgenden Versuche waren als Vorversuche für solche Dimerisierungen gedacht, denn Bis(diphenylphosphino)äthan ist repräsentativ für eine Reihe möglicher chiraler P-P-Chelatliganden.

Folgende Gemische gelangten zur Reaktion:

1. 0,5 ml Methylpentinol

3,5 ml Toluol

0,1 ml Mesitylen

13 mg, 23 mg und 0,117 g Bis(diphenylphosphino)äthan ($\approx \frac{1}{2}$, 1 und 5 mol Ligand/g-Atom Rh)

21 mg $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$

mehrere Stunden 100°C bzw. 140°C im Druckgefäß.

2. 0,4 ml Phenylpropinol

2,5 ml Toluol

0,1 ml Mesitylen

17 mg Bis(diphenylphosphino)äthan (≈ 1 mol Ligand/g-Atom Rh)

14 mg $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$

mehrere Stunden bei 100°C

3. 0,3 g Äthynylfluorenol

1,5 ml Toluol

0,05 ml Mesitylen

11 mg Bis(diphenylphosphino)äthan ($\approx$ 1 mol Ligand/g-Atom Rh)

9 mg $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$

Reaktionstemperatur: 100°C

Phenylpropinol reagiert unter den angegebenen Bedingungen praktisch nicht. Beim Methylpentinol ist die Oligomerenausbeute bei 0,5 mol Ligand/g-Atom Rh relativ am größten. Unter günstigsten Bedingungen ist mit einer Oligomerenausbeute von ca. 40% zu rechnen. Eine deutlichere Umsetzung zeigte lediglich das sehr reaktive Äthynylfluorenol, das aber nicht chiral ist. Die Versuche wurden nicht fortgesetzt.

6.3. Die Umsetzung von Methylbutinol mit $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln

Im letzten Schritt der Dimerisierungsreaktion wird ein an das Rhodium gebundener Wasserstoff und die entstandene olefinische Doppelbindung, die als Vinylsubstituent an das Rhodium gebunden vorliegt, reduktiv eliminiert. Danach kann sich das Dimere vom Komplex lösen. Der übertragene Wasserstoff kann - zumindest bei protischen Lösungsmitteln - sowohl von dem ursprünglich σ -gebundenen Acetylen als auch vom Lösungsmittel stammen. Zur Klärung dieser Frage wird die Reaktion in einem protischen deuterierten Lösungsmittel durchgeführt.

Ein Gemisch aus 0,5 ml Methylbutinol, 3 ml Toluol, 0,1 ml Mesitylen, 0,5 ml MeOD, 21 mg $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und 31 mg Triphenylphosphin (entsprechend 2 mol Ligand/g-Atom Rh) wurde 12h bei 60°C unter Ar-Atmosphäre zur Reaktion gebracht, am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Ölpumpenvakuum in einem 100-130°C heißen Ölbad sublimiert. Von dem Sublimat wurden 1H -NMR- und Massenspektren angefertigt.

Das NMR-Spektrum des Sublimats ist mit dem eines in nicht deuterierten Lösungsmitteln synthetisierten Methylbutinol-Dimeren identisch, zeigt also auch 2 olefinische Protonen im Bereich $\delta = 5,51-6,31$ ppm.

Im Massenspektrum des in nicht deuterierten Lösungsmitteln

hergestellten Dimeren weist der Peak mit der höchsten Massenzahl einen m/e -Wert = 168 auf. Das Spektrum des in CH_3OD hergestellten Dimeren enthält zusätzlich m/e = 169, wobei das Intensitätsverhältnis $168/169 \sim 1,8$ beträgt. Ein Teil dieses Dimeren ist also einfach deuteriert. Mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses der Peaks mit m/e = 150 und 151 kann geklärt werden, ob das Deuterium an der Doppelbindung oder an einer der Hydroxygruppen lokalisiert ist. Das Intensitätsverhältnis 150/151 beträgt sowohl bei der undeuterierten als auch bei der deuterierten Verbindung ~ 6 . Die eine Verbindung enthält also eine OD-Gruppe. $\text{M}^+ - 18$ entsteht durch Abspaltung von H_2O bzw. aus $(\text{M}+1)^+ - 19$ (HDO). Sowohl NMR- als auch Massenspektrum zeigen, daß kein Deuterium des Lösungsmittels in die Olefinstruktur eingebaut wird.

Ein weiterer Versuch zur Klärung der Frage, ob die Dimerisierung über hydridartige Zwischenstufen verläuft, wird in Gegenwart von CCl_4 im Reaktionsgemisch durchgeführt. Ein reaktives Rhodiumhydrid könnte mit CCl_4 reagieren, und es müßte im Gemisch CHCl_3 nachzuweisen sein:



Eine Reihe von Ansätzen wurden 5 h im verschlossenen Kolben bei 65°C zur Reaktion gebracht und gaschromatographisch untersucht (Säule belegt mit 5% FFAP auf Chromosorb, Injektortemperatur: 250°C , Ofentemperatur: 60 – 100°C). Dann wurden

4,3 ml Toluol,	0,4 g Durol,	42 mg PPh_3 (~ 5 Äquiv. Lig./g-Atom Rh)
0,7 ml Methylbutinol, 30 mg $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ ($\hat{=} 3,24 \cdot 10^{-5}$ mol) und		
in sechs Versuchen von 23,1 bis 235,6 mg CCl_4 zusammengegeben.		

In keinem einzigen Fall war CHCl_3 gaschromatographisch nachweisbar. Der Zusatz hatte aber einen deutlichen Einfluß auf den Umsatz des Methylbutinols, der von gut 80% auf 20% abnahm.

6.4. 1-Alkin-3-ole als Liganden verschiedener Rhodium-Komplexe

Ziel einiger Experimente sollte sein festzustellen, ob für Alkinole außer der von SCHAEFER aufgestellten Reihe zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit bei der Dimerisierung auch eine Reihe zunehmender

Komplexbildungstendenz gegenüber Rh(I)-Komplexen aufgestellt werden kann. Eine weitergehende Vorstellung war dann, verschiedene experimentelle Befunde untereinander zu vergleichen. Es wurden Versuchsreihen mit vier verschiedenen Rhodium(I)-Komplexen durchgeführt, die unter dem Aspekt ausgesucht worden waren, daß sie leicht substituierbare Liganden enthalten.

Die Systeme Methylbutinol und Methylpentinol/ $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$

Zu einer Lösung von 20 mg $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und 12 mg Toluol (oder Mesitylen) in 3,5 ml Mesitylen (oder Toluol) wurden unter Argon-Atmosphäre mit einer μ l-Spritze Cyclooctenmengen zwischen 0 und 25mg sowie mehrmals mit jeweils 3- bis 5-minütigem Abstand 2 bis 5 μ l Methylbutinol (oder Methylpentinol) zugegeben und das Gemisch gaschromatographisch untersucht (7% OV-1 auf Chromosorb, Ofentemperatur 80-120°C). Hierbei sollten die am Komplex angelagerten bzw. vom Komplex abgespaltenen Mengen Cycloocten und Methylbutinol ermittelt werden. Es wurde folgendes festgestellt:

- $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ ist in Lösung instabil, und spätestens nach $\frac{1}{4}$ h sind alle vier Cyclooctenmoleküle aus dem dimeren Rh(I)-Komplex abgespalten.
- Zugaben kleiner Mengen Cycloocten können diese Zersetzung des Ausgangskomplexes nicht verhindern.
- Bei Zugabe von Methylbutinol wird nur ein Molekül Cycloocten bzw. Mesitylen durch Methylbutinol ersetzt.
- Ein Überschuß des Substrats reagiert in einer Oligomerisierung langsam ab.

Die Systeme Methylbutinol und Methylpentinol/ $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$

Aufgrund der geringen Stabilität von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ wurden ähnliche Experimente mit dem etwas stabileren $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ durchgeführt (z.B. mit Methylpentinol in CH_2Cl_2 und Durol als innerem Standard; gaschromat. Trennung mit 4% FFAP auf Chromosorb; Ofentemperatur: 60-180°C). Dieser Komplex erwies sich in Lösung als deutlich stabiler. Weiterhin wurde für Alkinole der gleiche Austausch erhalten wie mit dem Cyclooctenkomplex des Rhodium(I). Es war jedoch nicht möglich, deutlich unterschiedliche Anlagerungswerte für zwei verschiedene, gleichzeitig angebotene Alkinole zu erhalten, wie es zur Aufstellung einer Stabilitätsreihe zu fordern gewesen wäre.

Das System Methylbutinol/ $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Weiterhin wurden zur Bestimmung der angelagerten Alkinoläquivalente Lösungen von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ⁵⁰⁾⁷³⁾ bzw. $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ mit Methylbutinol in CDCl_3 NMR-spektroskopisch untersucht.

Bei ersterem Komplex verschwand bei Raumtemperatur und Reaktionszeiten von bis zu 1 h lediglich die OH-Resonanz des Alkinols. Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (mehrere Stunden bei 70°C in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen) wurde ein nicht mehr analysierbares Spektrum erhalten.

Bei dem Pd-Komplex wurden mehrmals Methylbutinolmengen im μl -Bereich zugesetzt und anschließend eine quantitative Auswertung der Peaks gegen die zugesetzten Äquivalente Alkinol/g-Atom Pd aufgetragen. Dabei ergab sich, daß etwa drei Äquivalente Alkinol angelagert werden.

Auch diese Methode erwies sich für vergleichende Messungen verschiedener Alkinole mit einem Komplex als zu ungenau. Obendrein gestaltete sich die Unterscheidung von Protonen gleicher funktioneller Gruppen verschiedener Alkinole (Acetylen-, Hydroxygruppe) im NMR-Spektrum wegen der sehr ähnlichen δ -Werte als praktisch nicht möglich. Für die angestrebte Reaktivitätsreihe ist demnach auch dieses Verfahren nicht brauchbar.

Das System Methylbutinol/ $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$

Zu einer Lösung von 20 mg $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ ⁵¹⁾ und 20 μl Toluol in 3 ml CH_2Cl_2 wurden kleine Mengen zweier Alkinole gegeben. Die gaschromatographische Trennung erfolgte mit 10% OV-1 auf Chromosorb bei einer Ofentemperatur von 70°C . Im Falle der Zugabe von 20 μl Phenylpropinol und 20 mg Äthynylcyclohexanol - zwei in der Reaktionsgeschwindigkeitsreihe nach SCHAEFER relativ weit auseinanderliegende Alkinole - ergab sich aus der Abnahme der Intensitäten der Peaks ein Verbrauch von je 0,5 mol Alkinol/g-Atom Rh. Bei weiterer Alkinol-Zugabe stiegen die Werte allerdings an, wahrscheinlich, weil eine Oligomerisierung einsetzte.

Im Falle des Paares Methylpentinol/Äthynylcyclohexanol ergeben sich Werte von 0,3 und 0,7, wenn beide Substanzen am Reaktionsanfang zugegeben werden, bzw. von 1,0 und 0,0, wenn Methylpentinol am Anfang und Äthynylcyclohexanol ca. $\frac{1}{2}\text{h}$ später zugegeben wird.

$[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ ist damit von den hier untersuchten Komplexen am geeignetsten für diese Untersuchungen. Diese Versuche wurden nicht fortgesetzt.

7. Darstellung und Identifizierung sowie kinetische Untersuchungen mit verschiedenen substituierten 1-Alkinen

7.1. 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine

Wie bereits von SINGER und WILKINSON ¹⁾ beschrieben, dimerisieren endständige Acetylene unter der katalytischen Wirkung von $(P\phi_3)_3RhCl$ zu Vinylacetylenen. SCHMITT ³⁾, MARCY ⁴⁾, SCHAEFER ⁵⁾, KLINGER ⁶⁾ und KLASSEN ⁷⁾ untersuchten diese Reaktion für verschieden substituierte Hydroxy- bzw. Phenylacetylene genauer. Die hier beschriebenen kinetischen Untersuchungen silylierter Alkine sollen weitere Aufschlüsse über Substituenteneffekte und eventuell auch den Reaktionsmechanismus zu geben.

7.1.1. Die Darstellung der 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine

Bis auf die sterisch sehr anspruchsvollen Silyläther TMSO-äthynylfluoren und TMSO-diphenylpropin konnten alle Hydroxyalkine, die eine sekundäre oder tertiäre Hydroxylgruppe tragen, mit Trimethylsilylchlorid in Dimethylformamid silyliert werden. Dabei wurde im wesentlichen nach der Arbeitsvorschrift von HOUSE et al. ¹¹⁾ (Variante A) verfahren. Die Alkinole wurden entweder über Natriumsulfat getrocknet und destilliert oder ohne besondere Vorbehandlung eingesetzt (Äthynylcyclohexanol, Phenylpropinol, Phenylbutinol). Triäthylamin wurde über KOH getrocknet und destilliert, Trimethylchlorsilan lediglich destilliert und DMF mit Benzol und Wasser destilliert ¹²⁾. Die Apparatur wurde vor Beginn und während der Reaktion mit über konz. H_2SO_4 getrocknetem Stickstoff gespült. Wegen der Säureempfindlichkeit der Silylverbindungen wurde zur Neutralisierung von Schwefelsäurespuren eine Waschflasche mit Ätznatron vor die Apparatur geschaltet. Da sich die Apparatur leicht mit entstehendem Aminhydrochlorid zusetzt, wurden nur weite Schliffe und statt eines Blasenzählers als Abschluß ein Trockenrohr mit Calciumchlorid verwendet.

Nach dem Aufarbeiten wurde zunächst über eine kurze VIGREUX-Kolonne destilliert, bis das n-Pentan verdampft war. Danach wurde die Destillation an einer Drehbandkolonne fortgesetzt. Silyläther, bei denen zwei Reinheitsgrade bzw. Ausbeuten angegeben sind, wurden zweimal über die Drehbandkolonne destilliert. TMSO-phenylpropin, TMSO-phenylbutin und TMSO-äthynylcyclohexan mußten wegen starker

Schaumbildung zuvor in einer Destillationsapparatur mit NS 29-Schliffen destilliert werden.

Äthynylfluorenol und Diphenylpropinol gingen in DMF und mit NEt_3 als Base keine Umsetzung mit Me_3SiCl ein, Diphenylpropinol darüber hinaus auch weder mit Me_3SiCl , DMF und Imidazol, noch mit Trimethylsilylimidazol und Pyridin als Base und Lösungsmittel.

Arbeitsvorschrift

In einem 500ml-Einhalskolben mit CLAISEN-Aufsatz, Rückflußkühler, Trockenrohr, Magnetrührer und Heizpilz werden im Stickstoffstrom unter Rühren 0,12 mol ($\hat{=}$ 13 g $\hat{=}$ 15,2 ml) Me_3SiCl , 0,1 mol Alkinol, 50 ml DMF und 0,25 mol ($\hat{=}$ 25,3 g $\hat{=}$ 34,9 ml) Triäthylamin gegeben. Unmittelbar nach Zugabe der Base fällt eine größere Menge. im Laufe der Reaktion noch eine kleinere Menge eines weißen Niederschlags ($\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$) aus, dessen Volumen durch Zusammenballung stark abnimmt. Nach 12- bis 48-stündigem Erhitzen am Rückfluß und Abkühlen werden 80 ml n-Pentan zugegeben und das gesamte Gemisch dreimal mit je 120 ml kalter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die vereinigten NaHCO_3 -Lösungen werden einmal mit 150 ml n-Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen schnell nacheinander mit je 150 ml kalter 1,5n HCl und 200 ml NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und nach Abdestillieren des n-Pentans ein- oder zweimal über eine gut trennende Kolonne destilliert.

Bei Silyläthern, die wiederholt destilliert wurden, sind teilweise mehrere Ausbeute- und andere Werte angegeben. Analysen, Spektren und physikalische Daten wurden jeweils von der Probe mit dem höchsten Reinheitsgrad genommen.

Die eingesetzten Mengen der Ausgangsprodukte, die Reaktionszeiten, Ausbeuten und Reinheiten der Produkte sind in Tabelle 3, die Molmassen, einige physikalischen Eigenschaften sowie die Daten der Elementaranalyse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 3: Die Darstellung der Trimethylsilyloxyalkine: Eingesetzte Mengen, Reaktionszeiten, Ausbeuten und Reinheiten

lfd. Nr.	Edukt	eingesetzte Menge	Reakt.-zeit [h]	Produkt	Ausbeute [g] / [Zd., Th.]	Reinheit nach GC
1	3-Phenyl-1-propin-3-ol	13,2 g ($\hat{=}$ 12,58 ml)	48	3-TMSO-3-phenyl-1-propin	11,12 / 54	86,5% (bzw. 100%)
2	1-Butin-3-ol	7,01 g ($\hat{=}$ 7,21 ml)	18	3-TMSO-1-butin	3,13 / 17	100%
3	3-Methyl-1-butin-3-ol	9,7 ml	12	3-TMSO-3-methyl-1-butin	11,25 / 72	94%
4	3-Phenyl-1-butin-3-ol	14,62 g	24	3-TMSO-3-phenyl-1-butin	10,87 / 50	73%
5	1-Pentin-3-ol	8,4 g	48	3-TMSO-1-pentin	9,15 / 59	88%
6	3-Methyl-1-pentin-3-ol	9,82 g	18	3-TMSO-3-methyl-1-pentin	9,37 / 55	98%
7	3,4-Dimethyl-1-pentin-3-ol	11,2 g ($\hat{=}$ 12,91 ml)	24	3-TMSO-3,4-dimethyl-1-pentin	13,33 / 73 (bzw. 7,0 / 38)	93% (bzw. 100%)
8	3,4,4-Trimethyl-1-pentin-3-ol	12,62 g	48	3-TMSO-3,4,4-trimethyl-1-pentin	15,4 / 78	98%
9	3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol	9,61 g	24	3-TMSO-3-methyl-1-penten-4-in	7,55 / 48 (bzw. 0,51 / 3)	96% (bzw. 100%)
10	1-Hexin-3-ol	9,82 g	24	3-TMSO-1-hexin	6,27 / 37	100%
11	1-Äthinylcyclohexan-1-ol	12,4 g	24	1-TMSO-1-äthinylcyclohexan	15,24 / 78 (bzw. 2,54 / 13)	94% (bzw. 100%)

Tabelle 4: Die Darstellung der Trimethylsilyloxyalkine: Molmassen, Siedepunkte, Brechungsindizes, Dichten und Elementaranalysen

lfd. Nr.	Molmasse [g/mol]	Kp [°C] / Torr	n _D / °C	ρ [g/cm ³]	Elementaranalyse [%]		
					C gef.	(ber.)	H gef. (ber.)
1	204,35	111-119 / 19 (108,5 / 18)	1,4908 / 20	0,937	C 70,81 (70,53)	H 7,84 (7,89)	
2	142,28	112-112,5/ 760	1,4053 / 20	0,825	C 58,97 (59,10)	H 10,12 (9,92)	
3	156,30	111-119 / 760	1,4007 / 19,5	0,803	C 60,80 (61,48)	H 10,40 (10,32)	
4	218,37	110,5-113 / 26	1,4958 / 19,5	0,959	C 67,23 (71,50)	H 7,40 (8,31)	
5	156,30	118-138 / 760	1,4073 / 23	0,834	C 60,55 (61,48)	H 10,07 (10,32)	
6	170,33	131-141 / 760	1,4121 / 19,5	0,814	C 63,25 (63,47)	H 10,69 (10,65)	
7	184,36	79-92 / 96 (80-82 / 63)	1,4165 / 22	0,825	C 65,53 (65,15)	H 10,74 (10,94)	
8	198,38	169-170 / 760	1,4222 / 20,5	0,823	C 54,17 (66,60)	H 9,23 (11,18)	
9	168,31	120-137 / 760 (137 / 760)	1,4164 / 21	0,829	C 64,63 (64,23)	H 9,70 (9,58)	
10	170,33	70-73 / 98	1,4173 / 19,5	0,824	C 62,52 (63,47)	H 10,51 (10,65)	
11	196,37	69-98 / 59 (78 / 18)	1,4447 / 22	0,881	C 67,59 (67,28)	H 10,22 (10,27)	

7.1.2. Die Identifizierung der 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine

IR-Spektren 16)-18)

Alle IR-Spektren wurden mit NaCl-Fenstern aufgenommen. Die Absorbtionen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Abkürzungen:

st ("stretch"): Valenz-, Streckschwingung; δ : Deformationschwingung; γ : Gerüstschwingung; comb: Kombinationsschwingung; oop: "out-of-plane"-Schwingung; ip: "in-plane"-Schwingung; sym: symmetrisch; asym: asymmetrisch; s: stark; m: mittel; w: schwach

3-Trimethylsilyloxy-3-phenyl-1-propin

$\equiv\text{C-H}$ st 3290 m; arC-H st 3075 w, 3055 w, 3020 w; -C-H st 2950 m, 2890 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2105 w; arC-C comb 1945 w, 1880 w, 1800 w, 1750 w; arC-C st 1590 w; -C-H δ 1445 m; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; arC-H δ ip 1190 m, 1085 m; Si-O st 1060 s, 870 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 840 s; arC-H δ oop 745 m; arC-H γ 690 s; Si-C st 640 w; $\equiv\text{C-H}$ δ 620 w

3-Trimethylsilyloxy-1-butin

$\equiv\text{C-H}$ st 3310 s; $-\text{CH}_3$, -C-H st asym, sym 2980 m, 2955 s, 2940 w, 2895 w, 2865 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2110 w; $-\text{CH}_3$, -C-H δ asym, sym 1440 w, 1365 w; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1045 s, 860 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 835 s, 750 s; $\equiv\text{C-H}$ δ 680 w; Si-C st 650 m

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-butin

$\equiv\text{C-H}$ st 3310 s; $-\text{CH}_3$ st asym, sym 2980 s, 2955 s, 2930 w, 2890 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2100 w; $-\text{CH}_3$ δ 1435 w; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ δ sym 1380 m, 1360 m; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ γ 1215 m; Si-O st 1030 s, 850 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 830 s, 750 s; $\equiv\text{C-H}$ δ 680 w; Si-C st 645 m

3-Trimethylsilyloxy-3-phenyl-1-butin

$\equiv\text{C-H}$ st 3310 s; arC-H st 3090 w, 3060 w, 3030 w; $-\text{CH}_3$ st asym, sym 2980 m, 2960 m, 2930 w, 2895 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2110 w, arC-C comb 1950 w, 1880 w, 1805 w, 1750 w; arC-C st 1600 w; CH_3 δ asym, sym 1445 m, 1365 w; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; arC-H δ ip 1155 m, 1065 m; Si-O st 1090 s, 850 s; arC-H γ oop 885 m; arC-H δ 690 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 835 s, 750 s; Si-C st 650 w; $\equiv\text{C-H}$ δ 625 w

3-Trimethylsilyloxy-1-pentin

$\equiv\text{C-H}$ st 3300 s; $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C-H}$ st asym, sym 2950 s, 2885 w, 2860 m; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2100 w; $-\text{CH}_2-$ δ asym und sym 1460 m, 1430 w; $-\text{CH}_3$ δ sym 1375 w; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1100 s, 875 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 830 s, 750 s; $\equiv\text{C-H}$ δ 680 w; Si-C st 645 m

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-pentin

$\equiv\text{C-H}$ st 3305 m; $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ st asym, sym 2960 s, 2940 w, 2895 w, 2870 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2100 w; $-\text{CH}_2-$ δ asym, sym 1460 m; $-\text{CH}_3$ δ sym 1365 m; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1050 s, 860 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 835 s, 750 s; $\equiv\text{C-H}$ δ 680 w, Si-C st 650 m

3-Trimethylsilyloxy-3,4-dimethyl-1-pentin

$\equiv\text{C-H}$ st 3315 s; $-\text{CH}_3$, $-\text{C-H}$ st asym, sym 2965 s, 2900 w, 2880 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2105 w; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ δ asym, sym 1390 m, 1370 s; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1250 s; $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ γ 1185 m (mit Schulter); Si-O st 1050 s, 870 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 840 s, 750 s; $\equiv\text{C-H}$ δ 680 w; Si-C st 650 m

3-Trimethylsilyloxy-3,4,4-trimethyl-1-pentin

$\equiv\text{C-H}$ st 3310 s; $-\text{CH}_3$ st asym, sym 2955 s, 2900 w, 2865 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2090 w; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ δ sym 1390 m, 1365 s; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ γ 1255 m (Schulter); $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1095 s, 860 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 830 s, 745 m; $\equiv\text{C-H}$ δ 675 w; Si-C st 645 w

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-penten-4-in

$\equiv\text{C-H}$ st 3310 s; $=\text{C}(\text{-H})-$ st 3085 m, 3055 w, 3015 w; $-\text{CH}_3$ st asym, sym 2980 s, 2955 s, 2935 m, 2895 m, 2860 w; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2110 w; $\text{C}=\text{C}$ st 1640 m; CH_3 δ asym, sym 1440 w, 1400 m; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1090 s, 855 s; $-\text{HC}=\text{CH}-$ δ oop 1000 s, 920 s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 835 s, 745 s; $\equiv\text{C-H}$ δ 680 w; Si-C st 645 m

3-Trimethylsilyloxy-1-hexin

$\equiv\text{C-H}$ st 3305 s; $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C-H}$ st asym, sym 2955 s, 2860 m (mit Schultern); $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2100 w; $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ δ asym, sym 1465 m, 1375 w; $(\text{Si-})\text{CH}_3$ δ sym 1250 s; Si-O st 1070 s, 865 m; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ γ 830 s, 745 m; $\equiv\text{C-H}$ δ 675 w; Si-C st 645 m

1-Trimethylsilyloxy-1-äthynylcyclohexan

$\equiv\text{C-H}$ st 3310 s; $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ st asym, sym 2935 s, 2900 w, 2855 m;

-C-H Cyclohexylring st 2660 w; C≡C st 2100 w; -CH₂- δ 1450 m;
 (Si-)CH₃ δ sym 1245 s; Si-O st 1100 s, 840 s; Si(CH₃)₃ γ 755 m; ≡C-H
 δ 685 w; Si-C st 650 m

Die Spektren aller Substanzen zeigen die erwarteten Banden.
 TMSO-phenylpropin und -butin haben das Peakmuster der
 monosubstituierten Aromaten bei 1950-1750 und 885-690 cm⁻¹,
 TMSO-methylpentenin die charakteristischen Banden eines einfach
 substituierten Olefins (1000-920 cm⁻¹) und TMSO-äthynylcyclohexan
 typische Streckschwingungen der Ring-C-H-Bindungen (2660 cm⁻¹).

Massenspektren

3-Trimethylsilyloxy-3-phenyl-1-propin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
205	11,7	M ⁺ +1		
204	64,3	M ⁺		
203	10,4	M ⁺ -1	H	C ₁₂ H ₁₅ OSi ⁺
190	12,9	205-15	CH ₃	C ₁₁ H ₁₄ OSi ⁺
189	83,4	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₁ H ₁₃ OSi ⁺ / (CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -CH(-Ph)-C≡CH: α-Spaltung an Si
130	6,4	203-73	(CH ₃) ₃ Si	C ₉ H ₆ O ⁺ /HC≡C-C(=O)-Ph ⁺
115	:=100	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₉ H ₇ ⁺ /Ph-C ⁺ (-H)-C≡CH: C-O-Spaltung; Ladung an C
114	19,6	M ⁺ -90	(CH ₃) ₃ SiOH	C ₉ H ₈ ⁺
105	8,6	M ⁺ -99	C ₅ H ₁₁ Si	C ₇ H ₅ O ⁺ /Ph-C≡O ⁺
89	8,8	M ⁺ -115	C ₉ H ₇	(CH ₃) ₃ SiO ⁺ = TMSO ⁺ : C-O-Spaltung; Ladung an O
83	39,8	M ⁺ -121		C ₅ H ₇ O ⁺
75	7,8	189-114	C ₉ H ₆	C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si-OH ⁺ : C-O-Spaltung nach α-Spaltung an Si
73	34,8	M ⁺ -131	C ₉ H ₇ O	(CH ₃) ₃ Si ⁺
45	7,1	M ⁺ -159	C ₁₀ H ₁₁ Si	C ₂ H ₅ O ⁺ /H ₃ C-CH=OH ⁺

3-Trimethylsilyloxy-1-butin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
143	3,5	M ⁺ +1		
142	1,9	M ⁺		
141	17,6	M ⁺ -1	H	C ₇ H ₁₃ OSi ⁺
127	9,6	M ⁺ -15	CH ₃	C ₆ H ₁₁ OSi ⁺ / (CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -CH(-CH ₃)-C≡CH: α-Spaltung an Si oder C
117	8,8	M ⁺ -25	C ₂ H	C ₅ H ₁₃ OSi/(CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =CH-CH ₃ : α-Spaltung an C
103	5,5	117-14	CH ₂	(CH ₃) ₃ SiO ⁺ =CH ₂
83	35,7	M ⁺ -59	C ₂ H ₇ Si	C ₅ H ₇ O ⁺
75	=100	127-52	C ₄ H ₄	C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=OH ⁺ : C-O-Spaltung und α-Spaltung an Si
73	58,0	M ⁺ -69	C ₄ H ₅ O	(CH ₃) ₃ Si ⁺ : Si-O-Spaltung
61	9,3	75-14	CH ₂	CH ₅ OSi ⁺ /H ₃ C-Si(-H)=OH ⁺
59	6,4	M ⁺ -83	C ₄ H ₇ Si	C ₃ H ₇ O ⁺ /(CH ₃) ₂ C=O ⁺ H
55	6,3	M ⁺ -87	C ₄ H ₁₁ Si	C ₃ H ₃ O ⁺
53	25,1	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₄ H ₅ ⁺ : C-O-Spaltung
47	16,0	M ⁺ -95	C ₇ H ₁₁	H ₃ OSi ⁺ /H ₂ Si=O ⁺ H
45	16,1	117-72	H ₂ C=Si(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅ O ⁺ /CH ₃ -CH=OH ⁺ : Si-O-Spaltung und α-Spaltung an C
43	38,0	M ⁺ -99	C ₄ H ₇ OSi	C ₃ H ₇ ⁺

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-butin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
157	1,0	M ⁺ +1		
155	6,7	M ⁺ -1	H	C ₈ H ₁₅ OSi ⁺
141	7,7	M ⁺ -15	CH ₃	C ₇ H ₁₃ OSi ⁺ : α-Spaltung an Si und C
125	17,6	M ⁺ -31	C ₂ H ₇	C ₆ H ₉ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -C(-C≡CH)=CH ₂
113	14,0	M ⁺ -43	C ₃ H ₇	C ₅ H ₉ OSi ⁺
111	32,3	125-14	CH ₂	C ₅ H ₇ OSi ⁺ /HSi(CH ₃)=O ⁺ -C(-C≡CH)=CH ₂

109	20,0	M ⁺ -47	C ₃ H ₁₁	C ₅ H ₅ OSi ⁺
99	20,2	M ⁺ -57	C ₂ H ₅ Si	C ₆ H ₁₁ O ⁺
97	48,6	M ⁺ -59	C ₂ H ₇ Si	C ₆ H ₉ O ⁺
85	43,0	M ⁺ -71	C ₃ H ₇ Si	C ₅ H ₉ O ⁺
83	46,6	M ⁺ -73	(CH ₃) ₃ Si	C ₅ H ₇ O ⁺
81	35,1	M ⁺ -75	(CH ₃) ₂ SiOH	C ₆ H ₉ ⁺
71	68,8	M ⁺ -85	C ₄ H ₉ Si	C ₄ H ₇ O ⁺
69	55,4	141-72	(CH ₃) ₂ Si=CH ₂	C ₄ H ₅ O ⁺ /HC≡C-C(-CH ₃)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an C
67	23,2	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₅ H ₇ ⁺ /(CH ₃) ₂ C ⁺ -C≡CH: C-O-Spaltung
57	:100	M ⁺ -99	C ₄ H ₇ OSi	C ₄ H ₉ ⁺
55	61,4	M ⁺ -101	C ₅ H ₁₃ OSi	C ₃ H ₃ O ⁺ /HC≡C-CH=O ⁺ H
43	61,4	M ⁺ -113		(C ₃ H ₇ ⁺ oder) C ₂ H ₃ O ⁺ /H ₃ C-C=O ⁺
41	34,8	M ⁺ -115	C ₅ H ₁₁ OSi	C ₃ H ₅ ⁺

3-Trimethylsilyloxy-3-phenyl-1-buten

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
217	8,7	M ⁺ -1	H	C ₁₃ H ₁₇ OSi ⁺
205	23,8	M ⁺ -13		
204	17,9	M ⁺ -14		
203	:100	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₂ H ₁₅ OSi ⁺ / Ph-(HC≡C)-C=O ⁺ -Si(CH ₃) ₃ : α-Spaltung an Si oder C
145	1,6	M ⁺ -73	(CH ₃) ₃ Si	C ₁₀ H ₉ O ⁺
141	1,7	M ⁺ -77	C ₆ H ₅	C ₇ H ₁₃ OSi ⁺ /(CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =C(-CH ₃)-C≡CH: α-Spaltung an C
131	29,9	203-72	(CH ₃) ₂ Si=CH ₂	C ₉ H ₇ O ⁺ /Ph-C(-C≡CH)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung
129	11,5	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₁₀ H ₉ ⁺ /H ₃ C-C ⁺ (-Ph)-C≡CH: C-O-Spaltung
128	13,8	M ⁺ -90	(CH ₃) ₃ SiOH	C ₁₀ H ₈ ⁺ /Me-C ⁺ (-Ph)-C≡C.
105	25,2	131-26	C ₂ H ₂ /HC≡CH	C ₇ H ₅ O ⁺ /Ph-C≡O ⁺
77	8,9	105-28	CO	C ₆ H ₅ ⁺ /Ph ⁺
75	44,5	203-128	C ₁₀ H ₈	(CH ₃) ₂ Si=OH ⁺ : C-O-Spaltung und α-Spaltung an Si

73	23,2	$M^+ - 145$	$C_{10}H_9O$	$(CH_3)_3Si^+$: Si-O-Spaltung
53	15,5	$M^+ - 165$	$C_9H_{13}OSi$	$C_4H_5^+$
51	7,6	$M^+ - 167$	$C_9H_{15}OSi$	$C_4H_3^+ / H_2C=C^+ - C\equiv CH$

3-Trimethylsilyloxy-1-pentin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
157	2,3	$M^+ + 1$		
156	2,7	M^+		
155	19,7	$M^+ - 1$	H	$C_8H_{15}OSi^+$
141	2,9	$M^+ - 15$	CH_3	$C_7H_{13}OSi^+$
131	20,2	$M^+ - 25$	$C_2H / C\equiv CH$	$C_6H_{15}OSi^+ / (CH_3)_3Si-O^+ = CH-C_2H_5$: α -Spaltung an C
127	6,2	$M^+ - 29$	C_2H_5	$C_6H_{11}OSi^+ / (CH_3)_3Si-O^+ = CH-C\equiv CH$: α -Spaltung an C
89	2,2	$M^+ - 67$	C_5H_7	$(CH_3)_3SiO^+$: C-O-Spaltung
83	21,4	$M^+ - 73$	$(CH_3)_3SiO$	$C_5H_7O^+ / H_5C_2-C(-C\equiv CH)=OH^+$
75	48,6	141-66	C_6H_9	$C_2H_7OSi^+ / (CH_3)_2Si=OH^+$: C-O-Spaltung und α -Spaltung an Si
73	87,3	$M^+ - 83$	C_5H_7O	$(CH_3)_3Si^+$: Si-O-Spaltung
67	31,4	$M^+ - 89$	$(CH_3)_3SiO$	$H_5C_2-C^+(-H)-C\equiv CH$
59	8,0	131-72	$H_2C=Si(CH_3)_2$	$C_3H_7O^+ / H_5C_2-CH=OH^+$: Si-O-Spaltung und α -Spaltung an C
57	: = 100	$M^+ - 99$	C_4H_7OSi	$C_4H_9^+$
55	19,1	127-72	C_3H_8Si	$C_3H_3O^+ / HC\equiv C-CH=OH^+$: Si-O-Spaltung und α -Spaltung an C
53	16,0	$M^+ - 103$	$(CH_3)_3SiOCH_2$	$C_4H_5^+$
45	11,4	$M^+ - 111$	$C_6H_{11}Si$	$C_2H_5O^+ / H_3C-CH=OH^+$
43	13,7	$M^+ - 113$	C_5H_9OSi	$C_3H_7^+ / H_3C-C^+(-H)-CH_3$

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-pentin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
170	1,3	M ⁺		
155	2,3	M ⁺ -15	CH ₃	C ₈ H ₁₅ OSi: α-Spaltung an Si oder C
145	2,4	M ⁺ -25	C ₂ H/C≡CH	C ₇ H ₁₇ OSi ⁺ : α-Spaltung an C
141	2,6	M ⁺ -29	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₃ OSi ⁺
137	3,4	M ⁺ -33		
129	3,0	M ⁺ -41	C ₃ H ₅	C ₆ H ₁₃ OSi ⁺
127	4,8	141-14	CH ₂	C ₆ H ₁₁ OSi ⁺
125	7,2	M ⁺ -45	C ₃ H ₉	C ₆ H ₉ OSi ⁺
123	6,0	M ⁺ -47		
111	11,8	125-14	CH ₂	C ₅ H ₇ OSi ⁺
109	10,7	M ⁺ -61		
97	18,9	M ⁺ -73	(CH ₃) ₃ Si	C ₆ H ₉ O ⁺ : Si-O-Spaltung
95	14,5	M ⁺ -75	C ₃ H ₁₁ Si	C ₆ H ₇ O ⁺
85	19,7	M ⁺ -85	C ₄ H ₉ Si	C ₅ H ₉ O ⁺
83	19,8	155-72	C ₄ H ₁₁ Si	C ₅ H ₇ O ⁺ /H ₅ C ₂ -C(-C≡CH)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an C
81	17,9	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₆ H ₉ ⁺
78	10,5	M ⁺ -92		
73	5,9	M ⁺ -97		(Me ₃ Si ⁺ oder) C ₄ H ₉ O ⁺ / H ₅ C ₂ -C(-CH ₃)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an C
71	27,7	M ⁺ -99	C ₅ H ₁₁ Si	C ₄ H ₇ O ⁺
69	24,9	97-28	C ₂ H ₄	C ₄ H ₅ O ⁺ /CH ₃ -C(-C≡CH)=O ⁺ H: Alkyl- spaltung eines α-Spaltproduktes
43	:=100	M ⁺ -127		C ₃ H ₇ ⁺ (od. SiCH ₃ ⁺ od. C ₂ H ₃ O ⁺)

3-Trimethylsilyloxy-3,4-dimethyl-1-pentin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
183	3,9	M ⁺ -1	H	C ₁₀ H ₁₉ OSi ⁺
169	4,5	M ⁺ -15	CH ₃	C ₉ H ₁₇ OSi ⁺ /

				$\text{Me}_2\text{SiO}^+-\text{C}(-\text{C}\equiv\text{CH})(-\text{CH}_3)-\text{CHMe}_2:$
				α -Spaltung an Si oder C
155	6,1	M^+-29	C_2H_5	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OSi}^+$
153	7,1	M^+-31	C_2H_7	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OSi}^+$
141	5,3	M^+-43	C_3H_7	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OSi}^+/\text{CH}_3-\text{C}^+(-\text{C}\equiv\text{CH})-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3:$
				α -Spaltung an C
139	10,2	M^+-45	C_3H_9	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OSi}^+$
125	19,5	M^+-59	$\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}$	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}^+$
113	13,9	M^+-71	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}$	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}^+$
111	33,2	M^+-73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}^+:$ Si-O-Spaltung
109	19,1	M^+-75	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{Si}$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}^+$
99	17,3	M^+-85	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^+$
98	10,3	M^+-86		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^+$ oder $\text{C}_7\text{H}_{14}^+$
97	31,3	169-72	$\text{C}_3\text{H}_8\text{Si}$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(-\text{C}\equiv\text{CH})=\text{O}^+\text{H}$
96	15,1	M^+-88	$\text{C}_3\text{H}_8\text{SiO}$	$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$
95	30,4	M^+-89	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$	$\text{C}_7\text{H}_{11}^+ / (\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}^+(-\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}_3:$
				C-O-Spaltung
85	39,2	183-98	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$
83	43,2	M^+-101	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Si}$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$
81	31,1	M^+-103	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OSi}$	C_6H_9^+
71	65,0	M^+-113	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{OH}^+:$ O-Si-Spal-
				tung und doppelte α -Spaltung
70	21,0	M^+-114		$\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ oder $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$
69	56,4	83-14	CH_2	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+ / \text{H}_3\text{C}-\text{C}(-\text{C}\equiv\text{CH})=\text{O}^+\text{H}:$
				Si-O-Spaltung und α -Spaltung an C
67	22,4	M^+-117	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{OSi}$	C_5H_7^+
57	=100	M^+-127	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$
56	15,0	M^+-128	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Si}$	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$
55	56,9	M^+-129	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{Si}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$
43	52,9	M^+-141	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OSi}$	C_3H_7^+
41	27,6	M^+-143	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSi}$	C_3H_5^+

3-Trimethylsilyloxy-3,4,4-trimethyl-1-pentin

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
197	1,9	M^+-1	H	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{OSi}^+$

183	3,1	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₀ H ₁₉ OSi ⁺ : α-Spaltung an Si oder C
141	20,9	M ⁺ -57	C ₄ H ₉	C ₇ H ₁₃ OSi ⁺ /(CH ₃) ₃ SiO ⁺ C(-CH ₃)-C≡CH: α-Spaltung an C
138	11,5	M ⁺ -60	C ₄ H ₁₂	C ₇ H ₁₀ OSi ⁺
125	15,4	M ⁺ -73	(CH ₃) ₃ Si	C ₈ H ₁₃ O ⁺ : Si-O-Spaltung; Ladung an O
123	12,5	M ⁺ -75	C ₃ H ₁₁ Si	C ₈ H ₁₁ O ⁺
122	11,8	M ⁺ -76	C ₃ H ₁₂ Si	C ₈ H ₁₀ O ⁺
113	11,0	M ⁺ -85	C ₄ H ₉ Si	C ₇ H ₁₃ O ⁺
111	23,3	183-72	C ₃ H ₈ Si	C ₄ H ₁₁ O ⁺ /(CH ₃) ₃ C-C(-C≡CH)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an CO
109	19,1	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₈ H ₁₃ ⁺ /(CH ₃) ₃ C-C ⁺ (-CH ₃)-C≡CH: C-O-Spaltung
99	16,7	M ⁺ -99	C ₅ H ₁₁ Si	C ₆ H ₁₁ O ⁺
98	11,8	M ⁺ -100		C ₇ H ₁₄ ⁺ oder C ₆ H ₁₀ O ⁺
97	38,7	M ⁺ -101	C ₅ H ₁₃ Si	C ₆ H ₉ O ⁺
95	33,2	M ⁺ -103	C ₄ H ₁₁ OSi	C ₇ H ₁₁ ⁺
94	18,0	183-89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₇ H ₁₀ ⁺ :C-O-Spaltung und α-Spaltung
93	11,4	M ⁺ -105	C ₄ H ₁₃ OSi	C ₇ H ₉ ⁺
85	38,1	M ⁺ -113	C ₆ H ₁₃ Si	C ₅ H ₉ O ⁺ /(CH ₃) ₃ C-C≡O ⁺ : doppelte α- und Si-O-Spaltung
84	15,7	M ⁺ -114		C ₆ H ₁₂ ⁺ oder C ₅ H ₈ O ⁺
83	43,9	M ⁺ -115	C ₆ H ₁₅ Si	C ₅ H ₇ O ⁺
82	17,0	M ⁺ -116		C ₅ H ₆ O ⁺ oder C ₆ H ₁₀ ⁺
81	32,9	M ⁺ -117	C ₅ H ₁₃ OSi	C ₆ H ₉ ⁺
73	26,8	M ⁺ -125		(CH ₃) ₃ Si ⁺ oder C ₄ H ₉ O ⁺
71	58,0	M ⁺ -127	C ₇ H ₁₅ Si	C ₄ H ₇ O ⁺ /CH ₃ -CH ⁺ -CO-CH ₃
70	21,3	M ⁺ -128		C ₅ H ₁₀ ⁺ oder C ₄ H ₆ O ⁺
69	53,9	141-72	C ₃ H ₈ Si	C ₄ H ₅ O ⁺ /HC≡C-C(-CH ₃)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an (
67	23,5	M ⁺ -131	C ₆ H ₁₅ OSi	C ₅ H ₇ ⁺
57	≈100	M ⁺ -141	C ₇ H ₁₃ OSi	C ₄ H ₉ ⁺ /(CH ₃) ₃ C ⁺
55	68,2	M ⁺ -143	C ₈ H ₁₉ Si	C ₃ H ₃ O ⁺ /HC≡C-CH=O ⁺ H
43	76,4	M ⁺ -155	C ₈ H ₁₄ OSi	C ₃ H ₇ ⁺ /(CH ₃) ₂ CH ⁺
41	48,5	M ⁺ -157	C ₈ H ₁₇ OSi	C ₃ H ₅ ⁺

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-penten-4-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
169	12,9	M ⁺ +1		
168	7,9	M ⁺		
167	10,8	M ⁺ -1	H	C ₉ H ₁₅ OSi ⁺
155	16,5	169-14	CH ₂	C ₈ H ₁₅ OSi ⁺
153	16,9	M ⁺ -15	CH ₃	C ₉ H ₁₃ OSi ⁺ : α-Spaltung an Si und C
141	20,9	M ⁺ -27	C ₂ H ₃	C ₇ H ₁₃ OSi ⁺ /H ₃ C-C(-C≡CH)=O ⁺ -Si(CH ₃) ₃
139	25,2	M ⁺ -29	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁ OSi ⁺
127	27,6	141-14	CH ₂	C ₆ H ₁₁ OSi ⁺
125	46,0	M ⁺ -43	C ₃ H ₇	C ₆ H ₉ OSi ⁺
113	39,1	127-14	CH ₂	C ₅ H ₉ OSi ⁺
111	72,8	M ⁺ -57	C ₄ H ₉	C ₅ H ₇ OSi ⁺
109	46,6	M ⁺ -59	C ₄ H ₁₁	C ₅ H ₅ OSi ⁺
99	47,1	M ⁺ -69	C ₃ H ₅ Si	C ₆ H ₁₁ O ⁺
97	91,0	M ⁺ -71	C ₄ H ₇	C ₅ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si-C≡C ⁺
95	49,9	M ⁺ -73	C ₃ H ₉ Si/(CH ₃) ₃ Si	C ₆ H ₇ O ⁺ : Si-O-Spaltung, Ladung an O
85	40,5	M ⁺ -83	C ₄ H ₇ Si	C ₅ H ₉ O ⁺
83	38,9	M ⁺ -85	C ₄ H ₉ Si	C ₅ H ₇ O ⁺
81	25,2	153-72	C ₄ H ₈ Si	C ₅ H ₅ O ⁺ /H ₂ C=CH-C(-C≡CH)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an C
71	39,8	M ⁺ -97	(CH ₃) ₃ Si-C≡C	C ₄ H ₇ O ⁺ /H ₂ C=CH(-CH ₃)=O ⁺ H (vgl. m/e = 97)
69	48,2	M ⁺ -99	C ₂ H und C ₃ H ₈ Si	C ₄ H ₅ O ⁺ /HC≡C-C(-CH ₃)=O ⁺ H: Si-O-Spaltung und α-Spaltung an C
57	:=100	M ⁺ -111	C ₆ H ₁₁ Si	C ₃ H ₅ O ⁺ /H ₂ C=CH-CH=O ⁺ H
55	62,0	M ⁺ -113	C ₆ H ₁₃ Si	C ₃ H ₃ O ⁺ /H ₂ C=CH-C≡O ⁺
43	70,0	M ⁺ -125	C ₆ H ₉ SiO	C ₃ H ₇ ⁺
41	46,6	M ⁺ -127	C ₆ H ₁₁ SiO	C ₃ H ₅ ⁺

3-Trimethylsilyloxy-1-hexin

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
171	2,5	M ⁺ +1		
170	3,0	M ⁺		
169	18,1	M ⁺ -1	H	C ₉ H ₁₇ OSi ⁺
155	5,8	M ⁺ -15	CH ₃	C ₈ H ₁₅ OSi ⁺ / (CH ₃) ₂ SiO ⁺ -C(-C≡CH)-C ₃ H ₇ : α-Spaltung an Si
145	9,1	M ⁺ -25	C ₂ H	C ₇ H ₁₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =CH-C ₃ H ₇ : α-Spaltung an C
142	12,2	M ⁺ -28	C ₂ H ₄	C ₇ H ₁₄ OSi ⁺ /(CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =C(-CH ₃)-C≡CH unspezifische Spaltung einer Alkylkette
127	42,5	M ⁺ -43	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁ OSi ⁺ /(CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =CH-C≡CH: α-Spaltung an C
113	13,7	155-42	C ₃ H ₆	C ₅ H ₉ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -CH ₂ -C≡CH: α-Spaltung an Si und α-Spaltung an C
101	18,4	M ⁺ -69	C ₅ H ₉	C ₄ H ₉ OSi ⁺ /(CH ₃) ₃ Si-C≡O ⁺
97	5,0	M ⁺ -73	(CH ₃) ₃ Si	C ₆ H ₉ O ⁺ /C ₃ H ₇ -C(-C≡CH)=OH ⁺ : Si-O-Spaltung; Ladung an O
95	6,1	M ⁺ -75	C ₃ H ₁₁ Si	C ₆ H ₇ O ⁺
89	5,9	M ⁺ -81	C ₆ H ₉	Me ₃ SiO ⁺ oder Me ₂ Si=O ⁺ -CH ₃
88	6,7	M ⁺ -82	C ₆ H ₁₀	C ₃ H ₈ OSi ⁺
83	57,1	M ⁺ -87	C ₄ H ₁₁ Si	C ₅ H ₇ O ⁺ /H ₅ C ₂ -C(-C≡CH)=O ⁺ H
81	15,5	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₆ H ₉ ⁺ /H ₇ C ₃ -C ⁺ (-H)-C≡CH: C-O-Spaltung, Ladung an C
75	84,6	M ⁺ -95	C ₇ H ₁₁	C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=OH ⁺
73	≈100	155-82		C ₃ H ₉ Si ⁺ und/oder C ₄ H ₉ O ⁺ : (CH ₃) ₃ Si ⁺ und/oder H ₇ C ₃ -C(-H)=O ⁺ H Si-O-Spaltung und α-Spaltung
71	52,8	169-98	(CH ₃) ₃ Si-C≡CH	C ₄ H ₇ O ⁺ /H ₇ C ₃ -C=O ⁺
67	12,6	81-14	CH ₂	C ₅ H ₇ ⁺
59	11,7	73-14	CH ₂	C ₃ H ₇ O ⁺ /H ₅ C ₂ -CH=O ⁺ H: Alkylspaltung und α-Spaltung
57	26,2	M ⁺ -113		C ₄ H ₉ ⁺ oder CH ₃ Si ⁺ =CH ₂

55	48,5	127-72	$C_3H_8Si/$ $(CH_3)_2Si=CH_2$	$C_3H_3O^+/HC\equiv C-CH=OH^+$: Si-O-Spaltung und α -Spaltung an C
53	28,3	71-18	H_2O	$C_4H_5^+$
45	16,3	73-28	C_2H_4	$C_2H_5O^+/H_3C-C(-H)=O^+H$: α -Spaltung an C
43	74,1			$C_3H_7^+$

3-Trimethylsilyloxy-1-äthynylcyclohexan

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
197	3,5	$M^+ + 1$		
196	20,5	M^+		
195	4,3	$M^+ - 1$	H	$C_{11}H_{19}OSi^+$
182	15,8	197-15	CH_2	$C_{10}H_{18}OSi^+$
181	:=100	$M^+ - 15$	CH_3	$C_{10}H_{17}OSi^+/(CH_3)_2Si=O^+-C(-C_5H_{10}-)-C\equiv CH$: α -Spaltung an Si
168	15,4	182-14	CH_2	$C_9H_{16}OSi^+$
167	26,7	$M^+ - 29$	C_2H_5	$C_9H_{15}OSi^+$
155	24,3	$M^+ - 41$	C_3H_5	$C_8H_{15}OSi^+$
154	15,9	168-14	CH_2	$C_8H_{14}OSi^+$
153	84,0	$M^+ - 43$	C_3H_7	$C_8H_{13}OSi^+$
125	7,7	$M^+ - 71$		$C_6H_9OSi^+$ oder $C_8H_{13}O^+$
83	19,6	$M^+ - 113$	$C_6H_{13}Si$	$C_5H_7O^+$
75	60,3	181-106	C_8H_{10}	$C_2H_7OSi^+/(CH_3)_2Si=O^+H$: O-C-Spal- tung und α -Spaltung an Si
73	61,9	$M^+ - 123$	$C_8H_{11}O$	$C_3H_9Si^+/(CH_3)_3Si^+$
55	9,2	$M^+ - 141$	$C_8H_{17}Si$	$C_3H_3O^+/HC\equiv C-CH=O^+H$
45	8,7	$M^+ - 151$		$C_2H_5O^+$ oder $C_3H_9^+$

Trimethylsilyloxyverbindungen zeigen häufiger nur einen schwachen oder gar keinen Molekülpeak, dagegen immer ein intensives Fragment $M^+ - 15$ ¹⁹⁾, das durch α -Spaltung an Si, bei Äthern mit einer Methylgruppe an α -C auch durch Spaltung an diesem C entstehen kann.

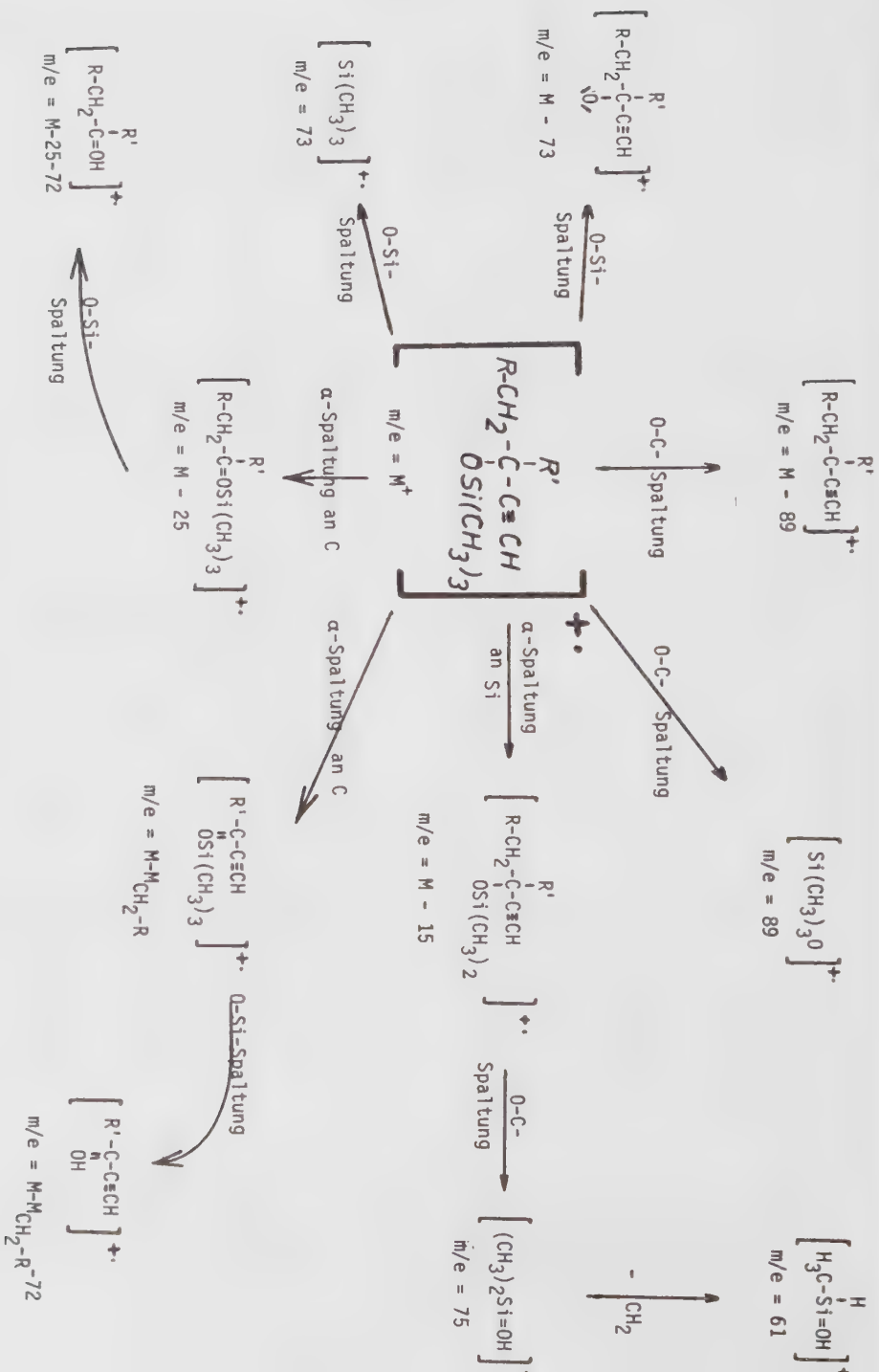


Abb. 3: Ein Schema häufiger Fragmentierungen von 3-TMSO-1-alkinen

Auch die "M+1"-Ionenbildung ist relativ ausgeprägt 20).

Die wichtigsten Fragmente entstehen durch

- α -Spaltungen an Si und C. Am Si ist durch die symmetrische Substitution nur ein M^+-15 möglich, an C je nach Substituenten bis zu drei verschiedene α -Spaltungen.
- O-C- und Si-O-Spaltung als Primärprozeß. Diese Spaltungen sind etwas weniger ausgeprägt als die α -Spaltung. Die Ladung befindet sich an C oder Si, da ein positiv geladener Sauerstoff ein relativ ungünstiges Elektronensextekt aufweist.
- C-O-Spaltung oder Si-O-Spaltung nach einer α -Spaltung. Hierbei wird ein Olefin oder $(CH_3)_2Si=CH_2$ eliminiert.

In Abb. 3 sind diese Spaltungsmöglichkeiten schematisch wiedergegeben.

Alle Äther, die M^+-1 sowohl durch α -Spaltung als auch durch Abspaltung eines acetylenischen Protons bilden können, zeigen ein intensiveres M^+-1 -Fragment als die übrigen Äther.

3-TMSO-3-phenyl-1-propin zeigt einen ausgeprägten Molpeak und die für aromatische Äther charakteristischen Bruchstücke m/e 105 und m/e 77, die beide auch beim 3-TMSO-3-phenyl-1-butin auftreten. Eine α -Spaltung an der C-Phenyl-Bindung tritt nicht auf. Bei 3-TMSO-3-phenyl-1-butin stellt der M^+-15 den 100%-Peak dar, da bei diesem Molekül die Bruchstücke, die durch α -Spaltung an Si bzw. C entstehen, denselben m/e-Wert haben. 3-TMSO-1-hexin zeigt mit m/e 113 ein Fragment, das durch doppelte α -Spaltung entsteht, 3-TMSO-3,4-dimethyl-1-pentin mit m/e 71 eines, bei dem diesen Spaltungen noch eine Si-O-Spaltung folgt. Die Bruchstücke bei 3-TMSO-1-äthynylcyclohexan sind infolge der zahlreichen Umlagerungsreaktionen bei Cycloalkanen nicht ohne weiteres interpretierbar.

1H -NMR-Spektren

Die nachfolgenden Spektren wurden mit einem 60-MHz-Gerät aufgenommen. Lösungsmittel und innerer Standard bzw. Locksubstanz sind in Klammern angegeben. Der Deuterierungsgrad des $CDCl_3$ beträgt 99,5%. Abkürzungen: δ chem. Verschiebung [ppm], s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, dd: Dublett von Dubletts etc., m: Multiplett. Integrationswerte in Klammern. Kopplungskonstanten J in Hz mit Angabe der Art der Kopplung (2: geminal, 3: vicinal, 4: allylisch, 5:

homoallylisch) und Indizes der koppelnden Protonen.

3-Trimethylsilyloxy-3-phenyl-1-propin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-^2\text{H})(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}_6^4\text{H}_5$ (CDCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,46 \text{ d (1H)}$; $^2\text{H } 5,30 \text{ d (1H)}$; $^3\text{H } 0,17 \text{ s (9H)}$; $^4\text{H } 7,12 \text{ m (5H)}$. $^4\text{J}_{1,2} = 1,5$.

3-Trimethylsilyloxy-1-butin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-^2\text{H})(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}_3$ (CDCl_3 , CHCl_3): $^1\text{H } \delta = 2,36 \text{ d (1H)}$; $^2\text{H } 4,49 \text{ dq (1H)}$; $^3\text{H } 0,16 \text{ s (9H)}$; $^4\text{H } 1,41 \text{ d (3H)}$. $^4\text{J}_{1,2} = 1,5$; $^3\text{J}_{2,4} = 6,6$.

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-butin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)_2-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3$ (CDCl_3 , CHCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,57 \text{ s (1H)}$; $^2\text{H } 1,69 \text{ s (6H)}$; $^3\text{H } 0,42 \text{ s (9H)}$.

3-Trimethylsilyloxy-3-phenyl-1-butin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}_6^2\text{H}_5)(-\text{C}^3\text{H}_3)-\text{OSi}(\text{C}^4\text{H}_3)_3$ (CDCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,56 \text{ s (1H)}$; $^2\text{H } 6,90 - 7,55 \text{ m (5H)}$; $^3\text{H } 1,69 \text{ s (3H)}$; $^4\text{H } 0,13 \text{ s (9H)}$.

3-Trimethylsilyloxy-1-pentin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-^2\text{H})(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}_2-\text{C}^5\text{H}_3$ (CDCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,29 \text{ d (1H)}$; $^2\text{H } 4,12 \text{ m (1H)}$; $^3\text{H } 0,13 \text{ s (9H)}$; $^4\text{H } 1,58 \text{ m (2H)}$; $^5\text{H } 0,92 \text{ t (3H)}$. $^4\text{J}_{1,2} = 2,0$; $^3\text{J}_{2,4} = 6,0$; $^3\text{J}_{4,5} = 6,5$.

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-pentin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}_2-\text{C}^5\text{H}_3$ (CDCl_3 , CHCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,32 \text{ s (1H)}$; $^2\text{H } 1,39 \text{ s (3H)}$; $^3\text{H } 0,16 \text{ s (9H)}$; $^4\text{H } 1,61 \text{ q (2H)}$; $^5\text{H } 0,94 \text{ t (3H)}$. $^3\text{J}_{4,5} = 6,5$.

3-Trimethylsilyloxy-3,4-dimethyl-1-pentin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}(-\text{C}^5\text{H}_3)_3$ (CDCl_3 , CHCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,44 \text{ s (1H)}$; $^2\text{H } 1,45 \text{ s (3H)}$; $^3\text{H } 0,22 \text{ s (9H)}$; $^4\text{H } 1,80 \text{ m (1H)}$; $^5\text{H } 1,02 \text{ d (6H)}$. $^3\text{J}_{4,5} = 9,8$.

3-Trimethylsilyloxy-3,4,4-trimethyl-1-pentin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}(-\text{C}^4\text{H}_3)_3$ (CDCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,30 \text{ s (1H)}$; $^2\text{H } 1,32 \text{ s (3H)}$; $^3\text{H } 0,14 \text{ s (9H)}$; $^4\text{H } 0,92 \text{ s (9H)}$.

3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-penten-4-in

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}=\text{C}^5\text{H}_2$ (CDCl_3 , TMS): $^1\text{H } \delta = 2,49 \text{ s}$

(1H); ^2H 1,47 s (3H); ^3H 0,17 s (9H); ^4H 5,79 q (1H); ^5H , cis 4,91 dd (1H); ^5H , trans 5,25 dd (1H). $^3\text{J}_{4,5}$ cis = 9,5; $^3\text{J}_{4,5}$ trans = 16,5; $^2\text{J}_{5,5}$ = 1,6.

3-Trimethylsilyloxy-1-hexin

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(^2\text{H})(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}_2-\text{C}^5\text{H}_2-\text{C}^6\text{H}_3$ (CDCl_3 , CHCl_3 , TMS): ^1H δ = 2,30 d (1H); ^2H 4,22 dt (1H); ^3H 0,14 s (9H); ^4H und ^5H 1,55 m (4H); ^6H 0,93 t (3H). $^4\text{J}_{1,2}$ = 1,8; $^3\text{J}_{2,4}$ = 4,0; $^3\text{J}_{5,6}$ = 4,5.

3-Trimethylsilyloxy-1-äthynylcyclohexan

$^1\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10})-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3$ (CDCl_3 , TMS): ^1H δ = 2,38 s (1H); ^2H 1,63 m, breit (10H); ^3H 0,16 s (9H).

Nachfolgende Abbildungen zeigen das Original-NMR-Spektrum des TMSO-methylpentenin sowie zur Verdeutlichung der Kopplungen der olefinischen Protonen einen vergrößerten Ausschnitt, der mit einem Computerprogramm simuliert wurde.

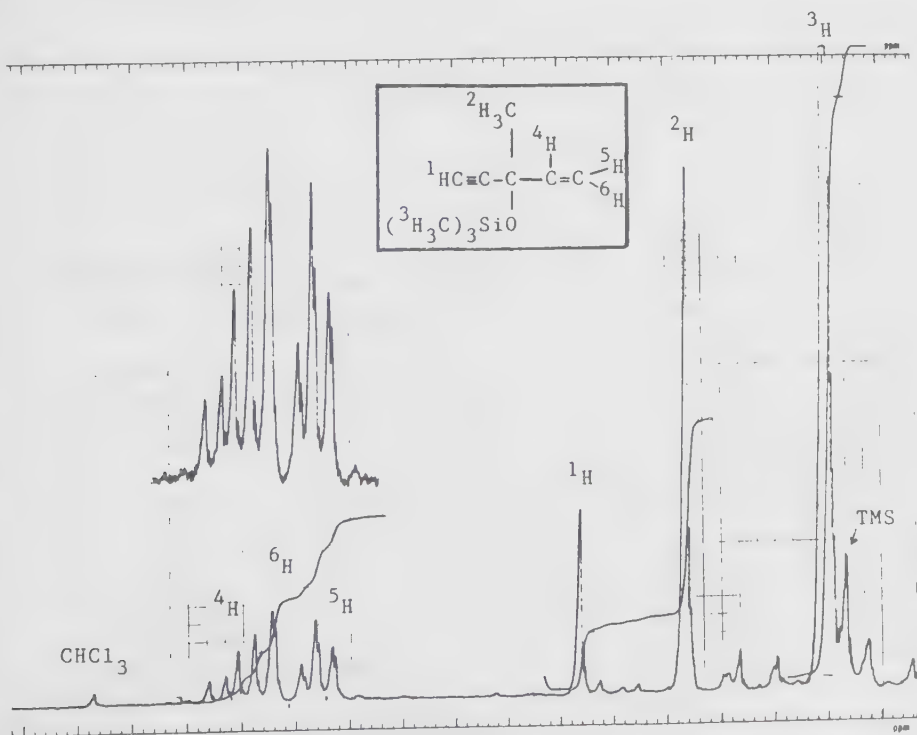


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von 3-TMSO-3-methylpent-1-en-4-in

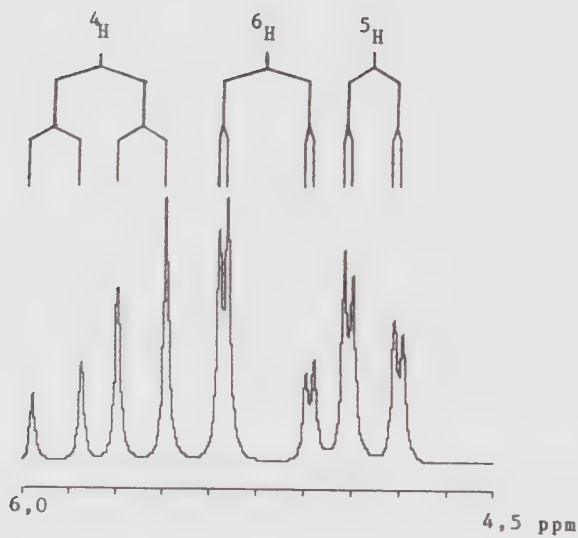


Abb. 5: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des 3-TMSO-3-methylpent-1-en-4-ols, von einem Computerprogramm simuliert

7.1.3. Die Darstellung der Bis(Trimethylsilyloxy)alkenine

Da die zu den kinetischen Messungen verwendeten Ansätze meist Durol als inneren Standard enthalten, das bei der Sublimation des Dimeren stören würde, wurden die Bis(TMSO)alkenine nicht aus den "kinetischen" Ansätzen isoliert, sondern getrennt synthetisiert.

Arbeitsvorschrift

In einem 10-ml-Rundkolben werden unter Argon-Atmosphäre TMSO-alkin, $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und PPh_3 in 5 ml Mesitylen mehrere Stunden erhitzt, abgekühlt und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die zurückbleibende dunkelbraune Masse wird am Ölpumpenvakuum (0,1-0,5 Torr) unter Erhitzen im Ölbad sublimiert. Die Temperatur des Ölbadessollte je nach Substanz 80-130°C nicht übersteigen, da sonst auch das PPh_3 sublimiert.

Die Produkte sind gelb bis braun gefärbte hochviskose wohlriechende Öle, die tropfenweise vom Kühlfinger abgestreift werden und teilweise nach mehreren Wochen Aufbewahrung im Tiefkühlschrank auskristallisieren.

Edukte, Produkte, die eingesetzten Komplex- und Ligandmengen, Reaktionszeiten und -temperaturen, Ausbeuten und Molmassen sind in den Tabellen 5 und 6 festgehalten. Tabelle 7 gibt die Ergebnisse der Elementaranalyse wieder.

Tab. 5: Daten zur Darstellung der Bis(Trimethylsilyloxy)alkenine (I)
(Mengen, Reaktionszeiten, Reaktionstemperaturen)

lfd. Nr.	Edukt	einges. Menge [g]	eingesetz- te mg Rh- Komplex	eingesetz- te mg PPh_3	Reakt.- zeit [h]	Reakt.- temp. [°C]
1	3-TMSO-3-phe- nyl-1-propin	0,937	30	132	7	110
2	3-TMSO-1- butin	0,825	30	132	7	70
3	3-TMSO-3-me- thyl-1-butin	1,205	100	440	12	70

4	3-TMSO-3-phe- nyl-1-butin	0,959	30	132	8	110
5	3-TMSO- l-pentin	0,834	30	132	18	110
6	3-TMSO-3-me- thyl-1-pentin	0,814	30	132	18	110
7	3-TMSO-3,4-di- methyl-1-pentin	0,825	30	132	14	110
8	3-TMSO-3,4,4- trimethyl- l-pentin	0,823	30	132	14	120
9	3-TMSO-3-methyl- l-penten-4-in	1,244	100	440	12	70
10	3-TMSO-1-hexin	0,824	30	132	14	110
11	3-TMSO-1-äthi- nylcyclohexan	0,881	30	132	18	120

Tab. 6: Daten zur Darstellung der Bis(Trimethylsilyloxy)alkenine (II)
(Ausbeuten, Molmassen)

lfd. Nr.	Produkt	Ausbeu- te [g]	Ausbeute [% d.Th.]	Molmasse [g/mol]
1	1,6-Bis(TMSO)-1,6- diphenylhex-2-en-4-in	0,190	20	408,69
2	2,7-Bis(TMSO)- oct-3-en-5-in	0,040	5	284,55
3	2,7-Bis(TMSO)-2,7- dimethyloct-3-en-5-in	nicht bestimmt		312,60
4	2,7-Bis(TMSO)-2,7- diphenyloct-3-en-5-in	0,421	44	436,75
5	3,8-Bis(TMSO)- dec-4-en-6-in	nicht bestimmt		312,60
6	3,8-Bis(TMSO)-3,8- dimethyldec-4-en-6-in	0,520	64	340,66
7	3,8-Bis(TMSO)-2,3,8- 9-tetramethyldec-4- en-6-in	0,502	61	368,71
8	3,8-Bis(TMSO)-2,2,3- 8,9,9-hexamethyl- dec-4-en-6-in	0,122	15	396,77

9	3,8-Bis(TMSO)-3,8-dimethyldeca-1,6,9-trien-4-in	nicht bestimmt	336,63
10	4,9-Bis(TMSO)-dodec-5-en-7-in	0,250 30	340,66
11	1,4-Bis(1'-TMSO-cyclohexyl)-but-1-en-4-in	0,552 63	392,74

Tabelle 7: Berechnete und gefundene Prozentgehalte C und H der Bis(TMSO)alkenine

lfd. Nr.	Elementaranalyse [%]					
	C	gef.	(ber.)	H	gef.	(ber.)
1	C	nicht best.	(70,53)	H	nicht best.	(7,89)
2	C	nicht best.	(59,10)	H	nicht best.	(9,92)
3	C	nicht best.	(61,48)	H	nicht best.	(10,32)
4	C	69,77	(71,50)	H	7,94	(8,31)
5	C	66,69	(61,48)	H	10,09	(10,32)
6	C	62,39	(63,47)	H	10,22	(10,65)
7	C	61,67	(65,15)	H	10,77	(10,94)
8	C	65,70	(66,60)	H	10,98	(11,18)
9	C	67,17	(64,23)	H	6,46	(9,58)
10	C	65,82	(63,47)	H	10,03	(10,65)
11	C	69,28	(67,28)	H	10,01	(10,27)

Wegen der z.T. sehr hohen Viskosität der Substanzen ergaben sich Probleme beim Handhaben und Abwiegen, so daß aus diesem Grund, aber auch wegen Substanzmangels einige Elementaranalysen fehlen.

7.1.4. Die Identifizierung der Bis(Trimethylsilyloxy)alkenine

IR-Spektren

Alle IR-Spektren wurden mit NaCl-Fenstern aufgenommen. Die Absorptionen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Erklärung der Abkürzungen und Literatur: siehe Kap. 7.1.2.

1,6-Bis(Trimethylsilyloxy)-1,6-diphenylhex-2-en-4-in
arC-H st 3070 w; =C(-H) st 3095 w; -C(-H)₃, -C(-H) st asym, sym 2960

m, 2905 w; C≡C st 2215 w; arC-C comb 1950 w, 1890 w, 1810 w, 1770 w; C=C st 1605 und arC-C st 1605 w; C-H δ 1450 m; (Si-)CH₃ δ sym 1250 s; Si-O st 1060 s, 880 s; trans-CH=CH- δ oop 955 m; Si(CH₃)₃ γ 840 s, 750 m; arC-H δ oop, γ 695 s, 730 (Schulter); Si-C st 635 w

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-oct-3-en-5-in

=C(-H) st 3055 w; -C(-H)₃, -C(-H) st asym, sym 2970 s, 2930 w, 2900 w, 2865 w; C≡C st 2115 w; C=C st 1610 w; -CH₃ δ asym, sym 1440 m, 1370 m; (Si-)CH₃ δ sym 1250 s; Si-O st 1080 s; trans-CH=CH- δ oop 955 m; Si(CH₃)₃ γ 840 s, 750 m; Si-C st 695 m

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,7-dimethyloct-3-en-5-in

=C(-H) st 3040 w (Schulter); -C(-H)₃ st asym, sym 2975 s, 2930 w (Schulter), 2900 w (Schulter), 2870 w (Schulter); C≡C st 2220 w; C=C st 1610 w; -CH₃ δ asym 1440 w; -C(CH₃)₂ δ sym 1380 m, 1360 m; (Si-)CH₃ δ sym 1245 s; C(CH₃)₂ γ 1230 w (Schulter); Si-O st 1030 s; trans-CH=CH- δ oop 955 m; Si(CH₃)₃ γ 840 s, 750 m; Si-C st 690 w

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,7-diphenyloct-3-en-5-in

arC-H st 3100 w, 3070 w; =C(-H) st 3035 w; -C(-H)₃ st asym, sym 2995 m, 2965 m, 2940 w, 2900 w; C≡C st 2120 w; arC-C comb 1950 w, 1890 w, 1810 w, (1760 w); C=C st und arC-C st 1610 w; -CH₃ δ asym, sym 1450 m, 1370 m; (Si-)CH₃ δ sym 1250 s; Si-O st 1100 s, 860 s (Schulter); trans-CH=CH- δ oop 995 m; arC-H δ oop, γ 890 m, 695 s; Si(CH₃)₃ γ 840 s, 760 s; Si-C st 630 w

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-dec-4-en-6-in

=C(-H) st 3055 w; -C(-H)₃, -C(-H)₂, -C(-H) st asym, sym 2960 s, 2935 s (Schulter), 2870 m; C≡C st 2205 w; C=C st 1610 w; -CH₃ δ sym 1460 m; (Si-)CH₃ δ sym 1250 s; Si-O st 1060 m, 870 m; trans-CH=CH- δ oop 955 m; Si(CH₃)₃ γ 840 s, 750 m; Si-C st 690 m

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-3,8-dimethyldec-4-en-6-in

=C(-H) st 3040 w; -C(-H)₃, -C(-H)₂ st asym, sym 2970 s, 2940 m, 2880 w; C≡C st 2210 w; C=C st 1610 w; -C(-H)₂, -C-H δ asym, sym 1465 w, 1455 w; -CH₃ δ sym 1370 m; (Si-)CH₃ δ sym 1245 s; Si-O st 1250 s, 860 m (Schulter); trans-CH=CH- δ oop 960 s; Si(CH₃)₃ γ 835 s, 750 m; Si-C st 680 m

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetramethyldec-4-en-6-in
 $-C(-H)_3$, $-C(-H)$ st asym, sym 2950 s, 2885 w, 2865 w; $C\equiv C$ st 2200 w; $C=C$ st 1610 w; $-C(-H)_3$, C-H δ asym 1460 m; $C(CH_3)_2$ δ sym 1380 m, 1360 m; $(Si-)CH_3$ δ sym 1245 s; $C(CH_3)_2$ γ 1205 w, 1180 w; Si-O st 1080 m, 850 m (Schulter); trans-CH=CH- δ oop 980 m; $Si(CH_3)_3$ γ 830 s, 745 m; Si-C st 680 w

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,2,3,8,9,9-hexamethyldec-4-en-6-in
 $-C(-H)_3$ st asym, sym 2965 s, 2920 w, 2880 w; $C\equiv C$ st 2220 w; $C=C$ st 1620 w; $-C(-H)_3$, C-H δ asym 1470 w, 1455 w; $-C(CH_3)_3$ δ sym 1395 m, 1370 m; $-C(CH_3)_3$ γ 1255 m; $(Si-)CH_3$ δ sym 1250 s; Si-O st 1030 s, 870 m (Schulter); trans-CH=CH- δ oop 980 m; $Si(CH_3)_3$ γ 840 s, 755 m; Si-C st 690 m

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-3,8-dimethyldeca-1,6,9-trien-4-in
 $=CH_2$ st 3095 w; $=CH-$ st 3020 w; $-C(-H)_3$ st asym, sym 2985 m, 2965 m, 2940 w, 2900 w; $C\equiv C$ st 2215 w; $C=C$ st 1610 w; $-CH_3$ δ asym 1450 w; $-CH_3$ δ sym 1365 m; $(Si-)CH_3$ δ sym 1250 s; Si-O st 1035 m, 860 m (Schulter); $-CH=CH_2-$ δ oop 1000 m und 990 m; $Si(CH_3)_3$ γ 840 s, 755 m; Si-C st 685 w

4,9-Bis(Trimethylsilyloxy)-dodec-5-en-7-in
 $-C(-H)_3$, $-C(-H)_2-$, $-C(-H)$ st asym, sym 2960 s, 2940 s (Schulter), 2865 m; $C\equiv C$ st 2210 w; $C=C$ st 1610 w; $-C(-H)_3$, $-C(-H)_2-$, C-H δ asym, sym 1460 m, 1375 w; $(Si-)CH_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1070 s, (860 m, Schulter); trans-CH=CH- δ oop 955 m; $Si(CH_3)_3$ γ 840 s; Si-C st 685 w

1,4-Bis(1'-Trimethylsilyloxycyclohexyl)-but-1-en-4-in
 $=C(-H)$ st 3030-3070 w (mehrere Banden); $-C(-H)_3$, $-C(-H)_2-$ st asym, sym 2940 s, 2900 m (Schulter), 2850 m; C-H Cyclohexylring st comb 2665 w; $C\equiv C$ st 2210 w; $C=C$ st 1610 w; $-C(-H)_2-$ δ 1445 m; $(Si-)CH_3$ δ sym 1245 s; Si-O st 1085 s, 880 s; trans-CH=CH- δ oop 960 m; $Si(CH_3)_3$ γ 835 s, 745 s; Si-C st 690 m.

Bei den IR-Spektren der Dimeren treten erwartungsgemäß die C-H st bei $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ und die C-H δ bei 620 cm^{-1} nicht mehr auf. Dafür treten neue, von der Doppelbindung verursachte Banden wie $-CH=$ st zwischen 3050 und 3000 cm^{-1} , $C=C$ st bei $1600 - 1620\text{ cm}^{-1}$ und trans-CH=CH- δ oop bei $955 - 960\text{ cm}^{-1}$ sowie andere, im Fingerprintbereich liegende, nicht eindeutig zuzuordnende Banden auf wie z.B. $=CH$ δ ip

bei 1420 - 1290 cm^{-1} . Dabei bewirkt die in Konjugation stehende Dreifachbindung eine Frequenzerniedrigung, wie z.B. bei $\text{C}=\text{C}$ st von normalerweise 1690 - 1665 cm^{-1} nach 1610 cm^{-1} . Einige Spektren enthalten bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ eine breite OH-Bande mittlerer Intensität. Da in den NMR-Spektren derselben Verbindungen kein Signal eines Hydroxyprotons auftritt, ist zu vermuten, daß die Hydrolyse erst bei der Präparation für das IR-Spektrum eintritt.

Massenspektren

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,7-dimethyloct-3-en-5-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
313	2,1	$\text{M}^+ + 1$		
312	8,1	M^+		
297	30,1	$\text{M}^+ - 15$	CH_3	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}_2^+$
225	13,0	$\text{M}^+ - 87$		$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OSi}^+$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}_2^+$ / $\text{Me}_3\text{SiOCMe}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{C}\equiv\text{CCHMe}_2$ oder $\text{Me}_3\text{SiOCMe}_2\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{CH}_3)=\text{O}^+\text{H}$
207	19,6	$\text{M}^+ - 105$	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{OSi}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{OSi}^+$ / $\text{Me}_3\text{SiO}^+=\text{CMe}-\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCMe}=\text{CH}_2$
147	9,5	$\text{M}^+ - 165$		
135	17,2	$\text{M}^+ - 177$		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ oder $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$ / $\text{Me}_2\text{C}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHMe}_2$ oder $\text{HO}^+=\text{CMe}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}=\text{CH}_2$
131	21,9	$\text{M}^+ - 181$	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OSi}$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSi}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
117	9,3	$\text{M}^+ - 195$		$(\text{C}_9\text{H}_9^+ \text{ oder } \text{C}_5\text{H}_{13}\text{OSi}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}^+=\text{CH}-\text{CH}_3$
107	11,8	$\text{M}^+ - 205$		$(\text{C}_8\text{H}_{11}^+ \text{ oder } \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2^+ / ^+\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{O}$
91	19,1	$\text{M}^+ - 221$		$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^+ \text{ oder } \text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$
77	10,5	$\text{M}^+ - 235$		C_6H_5^+
75	57,7	$\text{M}^+ - 237$		$\text{C}_2\text{H}_7\text{OSi}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}^+\text{H}$
73 : = 100		$\text{M}^+ - 239$		$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$

59	6,2	$C_3H_7O^+$
45	13,0	$C_2H_5O^+$
43	29,7	$C_3H_7^+$
41	10,3	$C_3H_5^+$

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,7-diphenyloct-3-en-5-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
436	24,6	M^+		
421	76,4	M^+-15	CH_3	$C_{25}H_{33}O_2Si_2^+$
407	3,1	M^+-29	C_2H_5	$C_{24}H_{31}O_2Si_2^+$
364	2,1	M^+-72	$(CH_3)_2Si=CH_2$	$C_{23}H_{28}O_2Si^+ /$ $HOC(Me)(\emptyset)CH=CHC\equiv CC(Me)(\emptyset)OSiMe_3^+$
359	4,5	M^+-77	C_6H_5	$C_{20}H_{31}O_2Si_2^+ /$ $TMSO^+=C(Me)CH=CHC\equiv CC(\emptyset)(Me)OTMS$
346	14,4	M^+-90	$(CH_3)_3SiOH$	$C_{23}H_{26}OSi^+$
333	3,4	M^+-103	$C_5H_{15}Si$	$C_{21}H_{21}O_2Si^+ /$ $Me_2Si=O^+C(Me)(\emptyset)CH=CHC\equiv CC(\emptyset)=O$
331	17,2	M^+-105	$C_4H_{13}OSi$	$C_{22}H_{23}OSi^+ /$ $Me_3SiO^+=C\emptyset CH=CHC\equiv CC\emptyset=CH_2$
319	7,4	M^+-117	$Me_2SiOC_3H_7$	$C_{21}H_{23}OSi^+$
231	2,9	M^+-205	$C_{12}H_{17}OSi$	$C_{14}H_{19}OSi^+$
203	23,0	M^+-233		$C_{12}H_{15}OSi^+$
193	10,8	M^+-243	$C_{15}H_{19}OSi$	$C_{11}H_{17}OSi^+ / Me_3Si-O^+=CMe\emptyset$
147	22,4	M^+-289		$C_{10}H_{11}O^+$ oder $C_5H_{15}OSi_2^+ /$ $Ph-C(-CH_3)(-OH)-CH=CH^+$ oder $Me_2Si=O^+-SiMe_3$
129	5,6	M^+-307		$C_6H_{13}OSi^+ / Me_3SiO-C(Me)=CH^+$
117	17,4	M^+-319		$C_5H_{13}OSi^+ / (CH_3)_3SiO^+=CH-CH_3$
105	24,4	M^+-331		$C_7H_5O^+ / Ph-C\equiv O^+$
91	4,4	M^+-345		$C_7H_7^+$
77	13,4	105-28		Ph^+
75	40,5	M^+-361		$C_2H_7OSi^+ / (CH_3)_2Si=O^+H$
73	=100	M^+-363		$C_3H_9Si^+ / (CH_3)_3Si^+$
59	4,9	M^+-377		$C_3H_7O^+$

51	7,8	M ⁺ -385	$C_4H_3^+/H_2C=C^+-C\equiv CH$
45	15,1	M ⁺ -391	$C_2H_5O^+/H_3C-CH=O^+H$
43	15,7	M ⁺ -393	$(C_3H_7^+ \text{ oder } C_2H_3O^+/H_2C=C=O^+H)$

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-dec-4-en-6-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
313	1,4	M ⁺ +1		
312	5,2	M ⁺		
297	7,0	M ⁺ -15	CH ₃	$C_{15}H_{29}O_2Si_2^+$
284	13,4	M ⁺ -28	C ₂ H ₄	$C_{14}H_{28}O_2Si_2^+$
283	57,2	M ⁺ -29	C ₂ H ₅	$C_{14}H_{27}O_2Si_2^+ /$ TMSO ⁺ =CHCH=CHC≡CCH(Et)OTMS
211	17,9	M ⁺ -101	C ₅ H ₁₃ Si	$C_{11}H_{19}O_2Si^+ /$ TMSOCH(C ₂ H ₅)CH=CHC≡CCH=O ⁺ H
195	7,3	M ⁺ -117	C ₅ H ₁₃ OSi	$C_{11}H_{19}OSi^+$
193	14,0	M ⁺ -119		
149	6,8	M ⁺ -163	C ₆ H ₁₉ OSi ₂	$C_{10}H_{13}O^+ /$ H ₂ C=CHCH ₂ C≡CCH=CHC(Et)=O ⁺ H
147	32,9	M ⁺ -165		$C_5H_{15}OSi_2^+ \text{ oder } C_{10}H_{11}O^+ /$ Me ₃ SiO ⁺ =SiMe ₂ oder H ₂ C=C ⁺ -CH ₂ C≡C-CH=CH-C(C ₂ H ₅)=O
137	9,1	M ⁺ -175	C ₈ H ₂₃ Si ₂	$C_8H_9O_2^+ / O=CHCH=CHC\equiv CC(Et)=O^+H$
133	11,6	M ⁺ -179		$C_{10}H_{13}^+ \text{ oder } C_9H_9O^+ /$ EtCH ⁺ CH=CHC≡C-CH=CHMe oder H ₅ C ₂ -C(=O)-CH=CH-C≡C-C ⁺ =CH ₂
131	90,0	M ⁺ -181	C ₁₀ H ₁₇ OSi	$C_6H_{15}OSi^+ / TMSO^+=CHCH_2CH_3$
121	10,6	M ⁺ -191		
119	20,6	M ⁺ -193		$C_9H_{11}^+ \text{ oder } C_8H_7O^+ /$ EtCH=CHCH=CH-C≡CCH ₂ ⁺ oder H ₂ C=CHC(=O)CH=CH-C≡CCH ₂ ⁺
105	16,1	119-14	CH ₂	$C_8H_9^+ \text{ oder } C_7H_5O^+$
93	10,1	M ⁺ -219		$C_7H_9^+ / EtC_2-C^+HCH=CHC\equiv CH$
91	23,9	M ⁺ -221		$C_7H_7^+$
79	9,2			$C_6H_7^+ \text{ oder } C_5H_3O^+$
77	21,7			$(C_6H_5^+ \text{ oder } CH_5O_2Si^+ /$

75	69,6	M ⁺ -237	(CH ₃)Si(-OH)=O ⁺ H
74	20,5	M ⁺ -238	C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
73	:=100	M ⁺ -239	C ₃ H ₆ O ₂ ⁺ oder C ₂ H ₆ OSi ⁺
65	7,7	M ⁺ -247	C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
57	31,3		C ₄ H ₇ ⁺
45	9,0		C ₃ H ₅ O ⁺ /H ₂ C=CH-CH=O ⁺ H
			C ₂ H ₅ O ⁺

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-3,8-dimethyldec-4-en-6-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
341	3,0	M ⁺ +1		
340	9,1	M ⁺		
325	19,1	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₇ H ₃₃ O ₂ Si ₂ ⁺
312	29,7	M ⁺ -28	C ₂ H ₄	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ Si ₂ ⁺
311	:=100	M ⁺ -29	C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₃₁ O ₂ Si ₂ ⁺ / TMSO ⁺ =CMeCH=CHC≡CC(Me)(Et)OTMS
221	8,3	M ⁺ -119	C ₆ H ₁₉ Si	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ Si ⁺ / TMSO ⁺ =C(CH=CH ₂)CH=CHC≡CC(Me)=O
149	9,6	M ⁺ -163	C ₈ H ₂₃ OSi ₂	C ₁₀ H ₁₃ O ⁺ / MeC ⁺ (Et)-CH=CH-C≡C-C(Me)=O
145	10,9	M ⁺ -195	C ₁₁ H ₁₉ OSi	C ₇ H ₁₇ OSi ⁺ / (CH ₃) ₃ SiO ⁺ =C(-CH ₃)-CH ₂ -CH ₃
117	5,8	M ⁺ -223		C ₅ H ₁₃ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -C ₃ H ₇
75	22,5	M ⁺ -265		C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
74	7,2	M ⁺ -266		C ₃ H ₆ O ₂ ⁺ oder C ₂ H ₆ OSi ⁺
73	95,1	M ⁺ -267		C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
45	7,0	M ⁺ -295		C ₂ H ₅ O ⁺
43	7,3	M ⁺ -296		C ₃ H ₇ ⁺ oder C ₂ H ₃ O ⁺

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetramethyldec-4-en-6-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
368	4,9	M ⁺		
353	22,0	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₉ H ₃₇ O ₂ Si ₂ ⁺
327	30,8	M ⁺ -41	C ₃ H ₅	C ₁₇ H ₃₅ O ₂ Si ₂ ⁺
326	≈100	M ⁺ -42	C ₃ H ₆	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ Si ₂ ⁺
317	9,2	M ⁺ -51	C ₄ H ₃	C ₁₆ H ₃₇ O ₂ Si ₂ ⁺ / TMSOC(Me)(CHMe ₂)C(Me)(OTMS)C ⁺ Me ₂
283	17,2	M ⁺ -85	C ₆ H ₁₃	C ₁₄ H ₂₇ O ₂ Si ₂ ⁺ / TMSO ⁺ =C(Me)CH=CHC≡CCH(Me)OTMS
282	18,3	M ⁺ -86	C ₆ H ₁₄	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂ ⁺
262	4,5	M ⁺ -106		C ₁₆ H ₂₆ OSi ⁺ oder C ₁₅ H ₂₂ O ₂ Si ⁺
237	2,6	M ⁺ -131	C ₇ H ₁₉ Si	C ₁₃ H ₂₁ O ₂ Si ⁺ / Me ₃ SiO ⁺ =C(CHMe ₂)CH=CHC≡CC(Me)=O
235	5,8	M ⁺ -133	C ₇ H ₂₁ Si	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ Si ⁺ / TMSO ⁺ =C(CMe=CH ₂)CH=CHC≡CC(Me)=O
163	5,9	M ⁺ -205		C ₁₂ H ₁₉ ⁺ oder C ₁₁ H ₁₅ O ⁺ / Me ₂ C ⁺ CH ₂ CH=CHC≡CCH ₂ CHMe ₂ oder MeCH=CHCH=CHC≡CC(CHMe ₂)=O ⁺ H
159	3,1	M ⁺ -209	C ₁₂ H ₂₁ OSi	C ₈ H ₁₉ OSi ⁺ / (CH ₃) ₃ SiO ⁺ =C(-CH ₃)-CH(CH ₃) ₂
147	4,7	M ⁺ -221		(C ₁₁ H ₁₅ ⁺ oder) C ₅ H ₁₅ OSi ₂ ⁺ / (CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -Si(CH ₃) ₃
117	3,8	M ⁺ -251		(C ₉ H ₉ ⁺ oder) C ₅ H ₁₃ OSi ⁺ / (CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =CH-CH ₃
75	15,4	M ⁺ -293		C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
74	6,1	M ⁺ -294		C ₃ H ₆ O ₂ ⁺ oder C ₂ H ₆ OSi ⁺
73	70,7	M ⁺ -295		C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
43	9,9	M ⁺ -325		C ₃ H ₇ ⁺ /(CH ₃) ₂ CH ⁺

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,2,3,8,9,9-hexamethyldec-4-en-6-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
396	21,4	M ⁺		
381	17,5	M ⁺ -15	CH ₃	C ₂₁ H ₄₁ O ₂ Si ₂ ⁺
341	21,1	M ⁺ -55	C ₄ H ₇	C ₁₈ H ₃₇ O ₂ Si ₂ ⁺
339	:=100	M ⁺ -57	C(CH ₃) ₃	C ₁₈ H ₃₅ O ₂ Si ₂ ⁺ / TMSOC(Me)(CMe ₃)C≡CCH=CHC=O ⁺ TMS
283	18,5	M ⁺ -113	C ₈ H ₁₇	C ₁₄ H ₂₇ O ₂ Si ₂ ⁺ / TMSO ⁺ =C(Me)CH=CHC≡CCH(Me)OTMS
274	8,9	M ⁺ -122		
249	10,9	M ⁺ -147	C ₇ H ₁₉ OSi	C ₁₅ H ₂₅ OSi ⁺ / TMSOC(Me)(CMe ₃)CH=CHC≡CC ⁺ =CH ₂
217	13,5	M ⁺ -179	C ₆ H ₁₉ O ₂ Si ₂	C ₁₆ H ₂₅ ⁺ / Me ₃ C-C(=CH ₂)CH=CHC≡CC ⁺ (Me)CMe ₃
177	7,9	M ⁺ -219	C ₉ H ₂₃ O ₂ Si ₂	C ₁₃ H ₂₁ ⁺ / Me ₂ CHCH ₂ CH=CHC≡CC ⁺ (Me)CHMe ₂
147	5,9	M ⁺ -249		C ₁₁ H ₁₅ ⁺ oder C ₁₀ H ₁₁ O ⁺ oder C ₅ H ₁₅ OSi ₂ ⁺ / TMSO ⁺ =SiMe ₂
75	15,3	M ⁺ -321		C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
73	80,7	M ⁺ -323		C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
57	22,6	M ⁺ -339		C ₄ H ₉ ⁺ /(CH ₃) ₃ C ⁺
41	10,6			C ₃ H ₅ ⁺

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-3,8-dimethyldeca-1,6,9-trien-4-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuord- nung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
336	9,1	M ⁺		
322	9,5	M ⁺ -14	CH ₂	C ₁₇ H ₃₀ O ₂ Si ₂ ⁺
321	32,9	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₇ H ₂₉ O ₂ Si ₂ ⁺
246	13,4	M ⁺ -90	C ₃ H ₁₀ OSi/Me ₃ SiOH	C ₁₅ H ₂₂ OSi ⁺
231	32,0	M ⁺ -105	C ₅ H ₁₅ Si	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Si ⁺ / O=CetCH=CHC≡CC(CH=CH ₂)=O ⁺ TMS
221	3,0	M ⁺ -115	C ₆ H ₁₅ Si	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ Si ⁺ /

				TMSOC(Me)(CH=CH ₂)C≡CCH=CHC=O ⁺
219	11,9	M ⁺ -117	Me ₂ SiOC ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₉ OSi ⁺
207	4,9	M ⁺ -129	C ₇ H ₁₇ Si	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ Si ⁺ / Me ₂ Si=O ⁺ CMe(CH=CH ₂)C≡CCH=CHCH=O
193	19,5	M ⁺ -143	C ₇ H ₁₅ OSi	C ₁₁ H ₁₇ OSi ⁺ / TMSOC(Me)(CH=CH ₂)C≡CCH=CH ⁺
157	9,4	M ⁺ -179	C ₆ H ₁₉ O ₂ Si	C ₁₂ H ₁₃ ⁺ / H ₂ C=CHC ⁺ MeC≡CCH=CHCMe=C=CH ₂
147	47,2	M ⁺ -189		C ₁₀ H ₁₁ O ⁺ oder C ₅ H ₁₅ OSi ₂ ⁺ / H ₂ C=CHC(=CH ₂)C≡CCH=CHCMe=O ⁺ H oder Me ₃ Si-O ⁺ SiMe ₂
143	46,2	M ⁺ -193	C ₁₁ H ₁₇ OSi	C ₇ H ₁₅ OSi ⁺ /TMSO ⁺ =CMeCH=CH ₂
141	13,9	M ⁺ -195		
131	17,3	M ⁺ -205	C ₈ H ₂₁ O ₂ Si ₂	C ₁₀ H ₁₁ ⁺ / H ₂ C=CHC ⁺ MeC≡CCH=CHCH=CH ₂
129	8,3	M ⁺ -207	C ₁₂ H ₁₉ OSi	C ₆ H ₁₃ OSi ⁺ /TMSO ⁺ =CH-CH=CH ₂
119	23,4	M ⁺ -217		C ₉ H ₁₁ ⁺ oder C ₈ H ₇ O ⁺
117	49,9	M ⁺ -219	C ₁₃ H ₁₉ OSi	C ₅ H ₁₃ OSi ⁺ / (CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -C ₃ H ₇
115	14,1	M ⁺ -221	C ₁₃ H ₂₁ OSi	C ₅ H ₁₁ OSi ⁺ / H ₂ C=Si(-CH ₃)-O ⁺ =CH-C ₂ H ₅
105	16,9	M ⁺ -231	C ₁₁ H ₂₇ OSi	C ₇ H ₅ O ⁺
91	22,1	M ⁺ -245		C ₇ H ₇ ⁺ oder C ₆ H ₃ O ⁺
77	14,1	M ⁺ -259		(C ₆ H ₅ ⁺ oder) CH ₅ O ₂ Si ⁺ / H ₃ C-Si(-OH)=O ⁺ H
75	82,2	M ⁺ -261		C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
73	:100	M ⁺ -263		C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
65	9,0			C ₄ H ₇ ⁺ /H ₂ C=CH-C ⁺ H-CH ₃
55	12,4			
45	30,8			C ₂ H ₅ O ⁺
43	31,6			C ₃ H ₇ ⁺ oder C ₂ H ₃ O ⁺

4,9-Bis(Trimethylsilyloxy)-dodec-5-en-7-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
340	4,6	M ⁺		

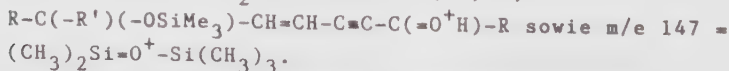
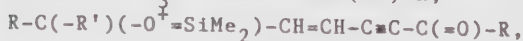
325	3,4	M ⁺ -15	CH ₃	C ₁₇ H ₃₃ O ₂ Si ₂ ⁺
297	31,1	M ⁺ -43	C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₉ O ₂ Si ₂ ⁺ / TMSO ⁺ =CHCH=CHC≡CCH(C ₃ H ₇)OTMS
225	8,5	M ⁺ -115	C ₅ H ₁₁ OSi	C ₁₃ H ₂₅ OSi ⁺
148	6,3	M ⁺ -192	C ₇ H ₂₀ O ₂ Si ₂	C ₁₁ H ₁₆ ⁺
147	41,6	M ⁺ -193		(C ₁₁ H ₁₅ ⁺ oder) C ₅ H ₁₅ OSi ₂ ⁺ / (CH ₃) ₂ Si=O ⁺ -Si(CH ₃) ₃
145	29,9	M ⁺ -195	C ₁₁ H ₁₉ OSi	C ₇ H ₁₇ OSi ⁺ / (CH ₃) ₃ Si-O ⁺ =CH-C ₃ H ₇
120	6,3	M ⁺ -220	C ₉ H ₂₄ O ₂ Si ₂	C ₉ H ₁₂ ⁺
119	5,7	M ⁺ -221	C ₉ H ₂₅ O ₂ Si ₂	C ₉ H ₁₁ ⁺ / H ₃ C-CH ₂ -CH=C ⁺ -CH=CH-C≡C-CH ₃
105	11,8	M ⁺ -235		C ₈ H ₉ ⁺ oder C ₇ H ₅ O ⁺
91	6,4	M ⁺ -249		C ₇ H ₇ ⁺
75	26,6	M ⁺ -265		C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
73	:=100	M ⁺ -267		C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
71	14,8			
45	12,2			C ₂ H ₅ O ⁺
43	18,2			C ₃ H ₇ ⁺ /H ₃ C-CH ⁺ -CH ₃ ⁺

1,4-Bis(1'-Trimethylsilyloxy-cyclohexyl)-but-1-en-4-in

m/e	rel. Int. [%]	Zuordnung	Formel des abgespaltenen Bruchstücks	Formel des registrierten Bruchstücks
394	8,3	M ⁺ +2		
392	61,9	M ⁺		
377	11,1	M ⁺ -15	CH ₃	C ₂₁ H ₃₇ O ₂ Si ₂ ⁺
349	30,7	M ⁺ -43	C ₃ H ₇ oder C ₂ H ₃ O	
303	13,3	M ⁺ -89	(CH ₃) ₃ SiO	C ₁₉ H ₃₁ OSi ⁺
262	8,5	M ⁺ -130	C ₁₀ H ₁₀	
259	8,7	M ⁺ -133	C ₁₀ H ₁₃	C ₁₂ H ₂₇ O ₂ Si ₂ ⁺ / Me ₃ Si-O ⁺ =C ₅ H ₉ -OSiMe ₃
229	11,3	M ⁺ -163	C ₁₂ H ₁₉	C ₁₀ H ₂₁ O ₂ Si ₂ ⁺ / Me ₃ SiO ⁺ =CH-CH ₂ -C≡C-OSiMe ₃
221	5,0	M ⁺ -171	C ₉ H ₁₉ OSi	C ₁₃ H ₂₁ OSi ⁺ / Me ₃ SiO(cycl-C ₆ H ₁₀)C≡C-CH=CH ⁺
181	10,2	M ⁺ -211		

172	9,4	M ⁺ -220		
171	57,5	M ⁺ -221	C ₁₃ H ₂₁ OSi	C ₉ H ₁₉ OSi ⁺ /H ₁₀ C ₆ =O ⁺ -Si(CH ₃) ₃
147	14,4	M ⁺ -245		C ₁₁ H ₁₅ ⁺ oder C ₅ H ₁₅ OSi ₂ ⁺ / H ₁₀ C ₆ ⁺ -CH=CH-C≡C-CH ₃ oder Me ₂ Si=O ⁺ -SiMe ₃
105	6,6	M ⁺ -287	C ₁₅ H ₃₅ OSi ₂	C ₇ H ₅ O ⁺
91	5,0	M ⁺ -301	C ₁₅ H ₃₃ O ₂ Si ₂	C ₇ H ₇ ⁺
77	4,6			C ₆ H ₅ ⁺
75	33,9			C ₂ H ₇ OSi ⁺ /(CH ₃) ₂ Si=O ⁺ H
73	:=100			C ₃ H ₉ Si ⁺ /(CH ₃) ₃ Si ⁺
55	8,6			C ₃ H ₃ O ⁺ oder C ₄ H ₇ ⁺
45	11,1			C ₂ H ₅ O ⁺

Bei den Dimeren ist im Gegensatz zu den Monomeren der Molekülpeak deutlicher ausgeprägt. Der Peak M⁺ + 1 fehlt meist, M⁺ - 1 immer, sehr wahrscheinlich, weil kein acetylenisches Proton mehr vorhanden ist. Die beherrschende Reaktion ist die O-Si-Spaltung, denn bei etlichen Verbindungen stellt m/e 73 = (CH₃)₃Si⁺ den 100%-Peak dar. Ebenso spielen O-C- und α-Spaltung weiterhin eine wichtige Rolle; Kettenspaltungen an anderen Stellen treten nur vereinzelt auf. Neu sind Bruchstücke der Struktur



Daneben tritt eine Vielzahl kleinerer Bruchstücke auf, die durch mehrfache O-C-, O-Si- oder α-Spaltung mit einer Stabilisierung über Isomerisierungen (Bevorzugung konjugierter Doppelbindungssysteme) entstehen.

Abbildung 6 gibt einen schematischen Überblick über die wichtigsten beim Zerfall der Bis(TMSO)alkenine auftretenden Fragmente.

¹H-NMR-Spektren

(60 MHz; nähere Erläuterungen: siehe Kapitel 7.1.2)

1,6-Bis(Trimethylsilyloxy)-1,6-diphenylhex-2-en-4-in

$C_6^1H_5-C(-^2H)(-OSi(C^3H_3)_3)-C^4H=C^5H-C\equiv C-C(-^6H)(-OSi(C^7H_3)_3)-C_6^8H_5$
($CDCl_3$, H_3C-NO_2): 1H , 8H δ = 7,38 schmales m (10H); 2H 5,32 d (1H);
 3H 0,20 s (9H); 4H 6,37 dd (1H); 5H 5,89 d (1H); 6H 5,68 s (1H);
 7H 0,28 s (9H). $^3J_{4,5}$ = 15; $^3J_{2,4}$ = 5.

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,7-dimethyloct-3-en-5-in

$(C^1H_3)_2-C(OSi(C^2H_3)_3)-C^3H=C^4H-C\equiv C-C(C^5H_3)_2-OSi(C^6H_3)_3$ ($CDCl_3$,
 $CHCl_3$): 1H δ = 1,28 s (6H); 2H 0,08 s (9H); 3H 6,92 d (1H); 4H 6,43
d (1H); 5H 1,48 s (6H); 6H 0,14 s (9H). $^3J_{3,4}$ = 16,5.

2,7-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,7-diphenyloct-3-en-5-in

$^1H_3C-C(-OSi(C^2H_3)_3)(-C_6^3H_5)-C^4H=C^5H-C\equiv C-C(-OSi(C^6H_3)_3)(-C_6^7H_5)-C^8H_3$
($CDCl_3$, H_3C-NO_2): 1H δ = 1,75 s (3H); 2H 0,12 s (9H); 3H , 7H 7,25
- 7,70 m (10H); 4H 6,36 d (1H); 5H 5,83 d (1H); 6H 0,16 s (9H);
 8H 1,72 s (3H). $^3J_{4,5}$ = 15.

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-dec-4-en-6-in

$C^1H_3-C^2H_2-C^3H(-OSi(C^4H_3)_3)-C^5H=C^6H-C\equiv C-C^7H(-OSi(C^8H_3)_3)-C^9H_2-C^{10}H_3$
($CDCl_3$, $CHCl_3$): 1H δ = 0,76 t (3H); 2H , 9H 1,30 - 1,75 m (4H); 3H
4,29 t (1H); 4H 0,18 s (9H); 5H 6,05 dd (1H); 6H 5,53 d (1H); 7H
3,90 t (1H); 8H 0,11 s (9H); ^{10}H 0,87 t (3H). $^3J_{1,2}$ = 6; $^3J_{3,5}$ =
1,5; $^3J_{5,6}$ = 15; $^3J_{9,10}$ = 6; $^3J_{2,3}$ und $^3J_{7,9}$ nicht eindeutig be-
stimmbar.

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-3,8-dimethyldec-4-en-6-in

${}^1\text{H}_3\text{C}-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}(-\text{C}^3\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^4\text{H}_3)_3)-\text{C}^5\text{H}=\text{C}^6\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^7\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^8\text{H}_3)_3)-\text{C}^9\text{H}_2-\text{C}^{10}\text{H}_3$ (CDCl_3 , CHCl_3): ${}^1\text{H}$ δ = 0,97 t (3H); ${}^2\text{H}$, ${}^9\text{H}$ 1,53 q (4H); ${}^3\text{H}$ 1,45 s (3H); ${}^4\text{H}$ 0,21 s (9H); ${}^5\text{H}$ 6,08 d (1H); ${}^6\text{H}$ 5,59 d (1H); ${}^7\text{H}$ 1,29 s (3H); ${}^8\text{H}$ 0,16 s (9H); ${}^{10}\text{H}$ 0,95 t (3H). ${}^3\text{J}_{5,6}$ = 15; ${}^3\text{J}_{1,2}$ bzw. $\text{J}_{9,10}$ = 7,5.

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,3,8,9-tetramethyldec-4-en-6-in

$(\text{C}^1\text{H}_3)_2\text{C}^2\text{H}-\text{C}(-\text{C}^3\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^4\text{H}_3)_3)-\text{C}^5\text{H}=\text{C}^6\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^7\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^8\text{H}_3)_3)-\text{C}^9\text{H}(\text{C}^{10}\text{H}_3)_2$ (CDCl_3 , CHCl_3): ${}^1\text{H}$ δ = 0,90 d (6H); ${}^2\text{H}$ 1,65 m (1H); ${}^3\text{H}$ 1,30 s (3H); ${}^4\text{H}$ 0,11 s (9H); ${}^5\text{H}$ 6,12 d (1H); ${}^6\text{H}$ 5,54 d (1H); ${}^7\text{H}$ 1,40 s (3H); ${}^8\text{H}$ 0,18 s (9H); ${}^9\text{H}$ 1,78 m (1H); ${}^{10}\text{H}$ 1,02 d (6H). ${}^3\text{J}_{1,2}$ = 1,5; ${}^3\text{J}_{5,6}$ = 16; ${}^3\text{J}_{9,10}$ = 1,5.

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-2,2,3,8,9,9-hexamethyldec-4-en-6-in

$(\text{C}^1\text{H}_3)_3\text{C}-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^3\text{H}_3)_3)-\text{C}^4\text{H}=\text{C}^5\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^6\text{H}_3)(-\text{OSi}(\text{C}^7\text{H}_3)_3)-\text{C}(\text{C}^8\text{H}_3)_3$ (CDCl_3 , CHCl_3): ${}^1\text{H}$ δ = 0,87 s (9H); ${}^2\text{H}$ 1,38 s (3H); ${}^3\text{H}$ 0,10 s (9H); ${}^4\text{H}$ 6,22 d (1H); ${}^5\text{H}$ 5,52 d (1H); ${}^6\text{H}$ 1,28 s (3H); ${}^7\text{H}$ 0,14 s (9H); ${}^8\text{H}$ 0,98 s (9H). ${}^3\text{J}_{4,5}$ = 15.

3,8-Bis(Trimethylsilyloxy)-3,8-dimethyldeca-1,6,9-trien-4-in

${}^1\text{H}_2\text{C}=\text{C}^2\text{H}-\text{C}(-\text{C}^3\text{H})(-\text{OSi}(\text{C}^4\text{H}_3)_3)-\text{C}^5\text{H}=\text{C}^6\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(-\text{C}^7\text{H})(-\text{OSi}(\text{C}^8\text{H}_3)_3)-\text{C}^9\text{H}=\text{C}^{10}\text{H}_2$ (CDCl_3 , CHCl_3): ${}^1\text{H}$ trans δ = 5,32 dd (1H); ${}^1\text{H}$ cis 4,98 dd (1H); ${}^2\text{H}$ 5,88 m (1H); ${}^3\text{H}$ 1,55 m (1H); ${}^4\text{H}$ 0,18 s (9H); ${}^5\text{H}$ 6,25 dd (1H); ${}^6\text{H}$ 5,57 d (1H); ${}^7\text{H}$ 1,40 d (1H); ${}^8\text{H}$ 0,13 s (9H); ${}^9\text{H}$ 5,72 m (1H); ${}^{10}\text{H}$ cis 4,87 dd (1H); ${}^{10}\text{H}$ trans 5,19 dd (1H). ${}^2\text{J}_{1,1}$ = 1,5; ${}^3\text{J}_{2,1}$ cis = 9,2; ${}^3\text{J}_{2,1}$ trans = 16,3; ${}^3\text{J}_{2,3}$ = 3,5; ${}^3\text{J}_{3,5}$, ${}^3\text{J}_{5,6}$ und ${}^3\text{J}_{7,9}$ nicht eindeutig bestimmbar; ${}^3\text{J}_{9,10}$ cis = 9,3; ${}^3\text{J}_{9,10}$ trans = 16,5; ${}^2\text{J}_{10,10}$ = 1,5.

4,9-Bis(Trimethylsilyloxy)-dodec-5-en-7-in

$C^1H_3-C^2H_2-C^3H_2-C(-^4H)(-OSi(C^5H_3)_3)-C^6H=C^7H-C\equiv C-C(-^8H)(-OSi(C^9H_3)_3)-C^{10}H_2-C^{11}H_2-C^{12}H_3$ (CDCl₃, CHCl₃): $^1H \delta = 0,97 \text{ t (3H)}$; $^2H, ^3H, ^{10}H, ^{11}H$ 1,13 - 1,75 m, nicht aufgelöst; 4H 4,43 m (1H); 5H 0,17 s (9H); 6H 6,11 dd (1H); 7H 5,54 d (1H); 8H 4,05 t (1H); 9H 0,11 s (9H); ^{12}H 0,88 t (3H). $^3J_{1,2} = ^3J_{11,12} = 5,5$; $^3J_{4,6} = 2$; $^3J_{6,7} = 15,5$.

1,4-Bis(1'-Trimethylsilyloxy-cyclohexyl)-but-1-en-4-in

$C_5^1H_{10}C(-OSi(C^2H_3)_3)-C^3H=C^4H-C\equiv C-C(C_5^1H_{10})(-OSi(C^5H_3)_3)$ (CDCl₃, CHCl₃): $^1H \delta = 2,56$ schmales m (20H); 2H 0,12 s (9H); 3H 6,23 d (1H); 4H 5,61 d (1H); 5H 0,19 s (9H). $^3J_{3,4} = 15$.

7.1.5. Kinetische Untersuchungen der Dimerisierung von 3-Trimethylsilyloxy-1-alkinen

Um bei den nachfolgenden kinetischen Untersuchungen einen Vergleich mit den von SCHAEFER ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung der entsprechenden unsilylierten Verbindungen zu ermöglichen, wurden, soweit möglich, seine Reaktionsbedingungen eingehalten. Nicht alle Reaktionsgemische waren jedoch gaschromatographisch vollständig in die interessierenden Komponenten auflösbar, so daß Lösungsmittel und innerer Standard teilweise variiert werden mußten.

Arbeitsvorschrift für die Reaktion und die gaschromatographische Analyse

Das Standard-Gemisch setzte sich aus

0,5 ml Trimethylsilyloxy-alkin, 5 ml Mesitylen, 0,5 g Durol, 88 mg PPh_3 (≈ 6 mol Ligand / Rh) und 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ zusammen. Die Temperaturen, bei denen kinetische Messungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 8 angegeben. Die folgenden Experimente weichen von der Standardvorschrift ab:

0,5 ml 3-Trimethylsilyloxy-1-pentin, 5 ml Toluol, 0,5 ml Mesitylen, 88 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 70, 90 und 111°C,

0,46 ml 3-Trimethylsilyloxy-3-methyl-1-pentin, 4,6 ml Mesitylen, 0,46 g Durol, 81 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 70, 90 und 110°C,

0,5 ml 3-Trimethylsilyloxy-3,4-dimethyl-1-pentin, 5 ml o-Xylol, 0,5 g Durol, 88 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 73, 90 und 111°C,

0,5 ml 3-Trimethylsilyloxy-3,4,4-trimethyl-1-pentin, 5 ml o-Xylol, 0,5 g Durol, 88 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 111 und 130°C,

0,5 ml 3-Trimethylsilyloxy-1-hexin, 5 ml Toluol, 0,5 g Durol, 88 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 72 und 93°C,

0,5 ml 3-Trimethylsilyloxy-1-hexin, 5 ml o-Xylol, 0,5 g Durol, 88 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 111°C und

0,5 ml 1-Trimethylsilyloxy-1-äthynylcyclohexan, 5 ml o-Xylol, 0,5 ml Mesitylen, 88 mg PPh_3 , 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ bei 72, 90, 100 und 111°C.

Die Reaktionen wurden in 10-ml-Dreihalskölbchen mit Rückflußkühler unter Argon als Schutzgas durchgeführt, wobei zu den aus den Abb. 9 bis 18 ersichtlichen Zeiten mit einer μ l-Spritze Proben gezogen wurden. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine 2 m lange, mit 10% OV-1 auf Chromosorb gefüllte Glassäule gegeben, die auf 70- 100°C geheizt und 6 Minuten nach dem Start bzw. nach dem Peak des Lösungsmittels oder des inneren Standards auf 270-300°C geheizt wurde. Die Injektortemperatur betrug durchgehend 320°C. Es wurde die Abnahme des Monomeren sowie die Zunahme des einzigen, im GC in allen Fällen in genügender Menge nachweisbaren Oligomeren, des 1,4-disubstituierten trans-Dimeren, verfolgt. Die Struktur höherer Oligomere wurde nicht näher bestimmt. Ihr Anteil wurde rechnerisch durch Differenzbestimmung ermittelt. Ein typisches Gaschromatogramm eines solchen Reaktionsgemisches (0,5 ml 3-TMSO-3-methyl-1-butan, 0,5 g Durol, 5 ml Mesitylen, 88 mg PPh_3 und 20 mg $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$) ist in Abb. 7 wiedergegeben.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Hydroxyalkinen entsteht das 2,4-substituierte Dimere nicht oder nur in ganz unbedeutender Menge. Ursache hierfür könnte die im Vergleich zur Hydroxygruppe größere sterische Hinderung der TMSO-Gruppe im Übergangszustand der Dimerisierungsreaktion sein, die Abb. 8 in Form der Schattenrisse von Kalottenmodellen des 3-Methyl-1-pentin-3-ols und des 3-TMSO-3-methyl-1-pentins veranschaulichen soll. Dabei ist das Kalottenmodell des π -gebundenen Acetylens nicht fest an das Rh fixiert, um die Übersichtlichkeit nicht zu stark zu beeinträchtigen. Eine π -Bindung des Acetylens wird die sterischen Effekte deutlich verstärken.

Nach SCHAEFER und KLINGER⁵⁾⁶⁾ gehorcht die Dimerisierung einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich des Monomeren, so daß gilt:

$$v = k_{\text{exp.}} \cdot [\text{K}] \cdot [\text{M}]^2$$

Dies bedeutet, daß die Auftragung von $(M_0 - M_t) / (M_0 \cdot M_t)$ gegen t eine Gerade ergibt. In den Abb. 9 bis 18 sind diese beiden Größen gegeneinander aufgetragen. Die Aktivierungsenergie E_a wird nach der ARRHENIUS-Gleichung berechnet:

$$\ln k = \ln A - E_a / (R \cdot T) .$$

Der Frequenzfaktor berechnet sich zu

$$F = \log A = 0,4343 \cdot [\ln k + E_a / (R \cdot T)] ,$$

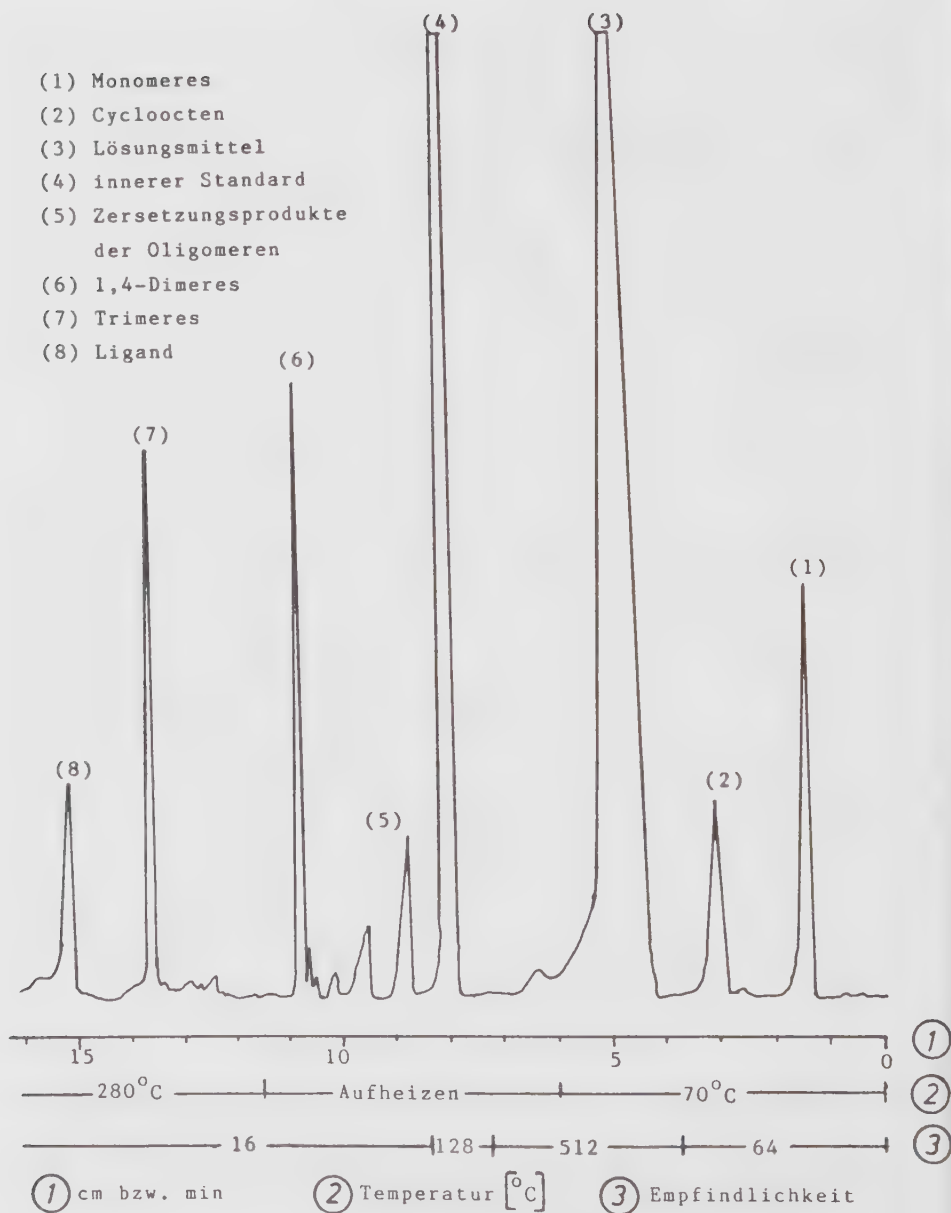
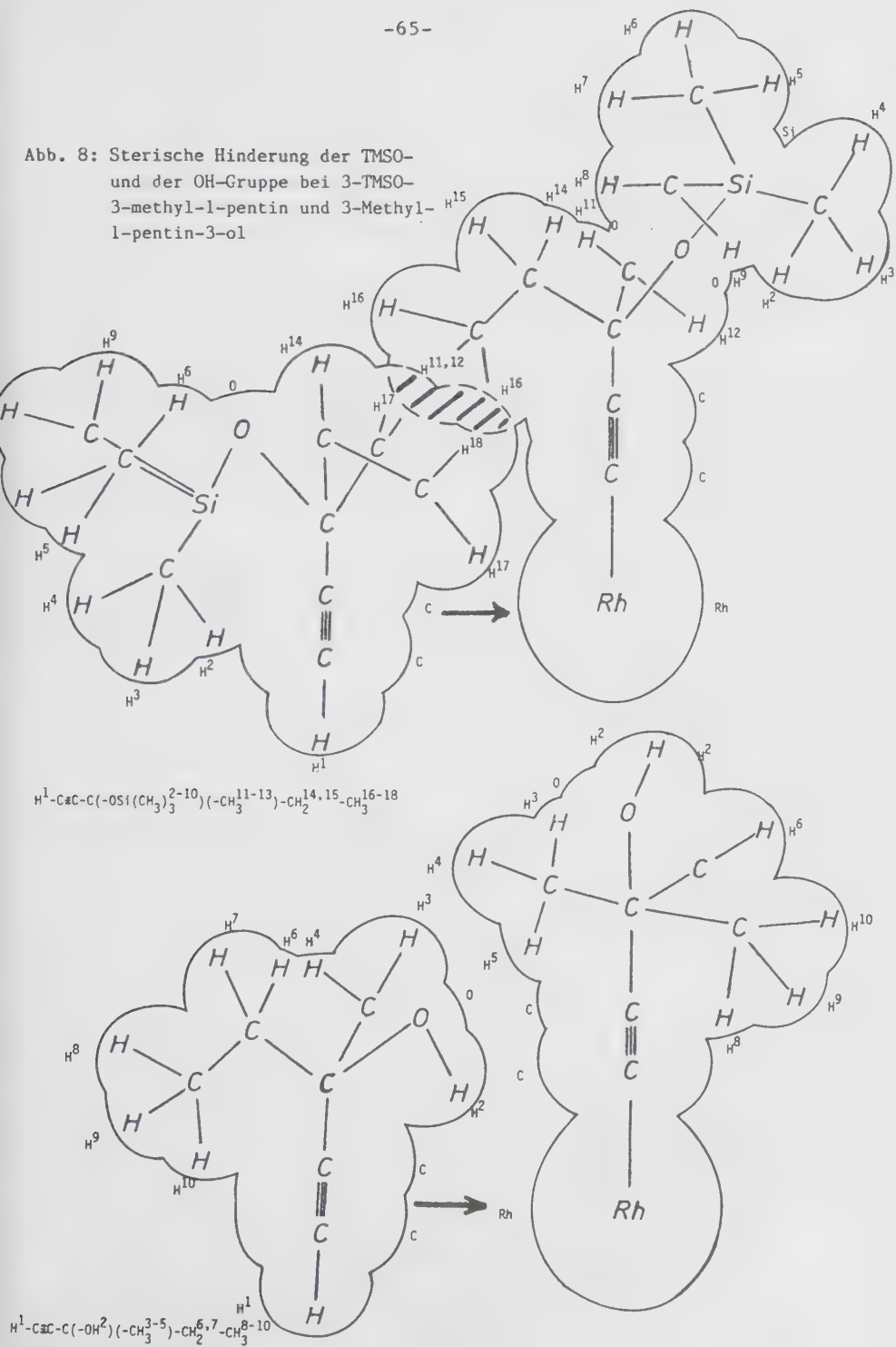


Abb. 7: Gaschromatogramm eines Reaktionsansatzes mit
3-TMSO-3-methyl-1-butin

Abb. 8: Sterische Hinderung der TMSO- und der OH-Gruppe bei 3-TMSO-3-methyl-1-pentin und 3-Methyl-1-pentin-3-ol



die Aktivierungsenthalpie zu

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T,$$

die Aktivierungsentropie zu

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot [2,303 \cdot F - \ln (e \cdot B \cdot T \cdot h^{-1})]$$

und die freie Aktivierungsenthalpie zu

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad 23).$$

Die Abbildungen 19 bis 28 zeigen Auftragungen von $\ln k$ gegen T^{-1} , die Tabellen 8, 9 und 10 die Ergebnisse der Auswertungen.

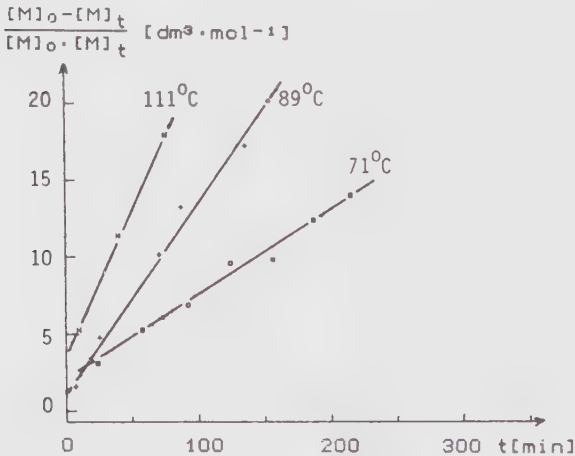


Abbildung 9:
3-TMSO-3-phenyl-
1-propin

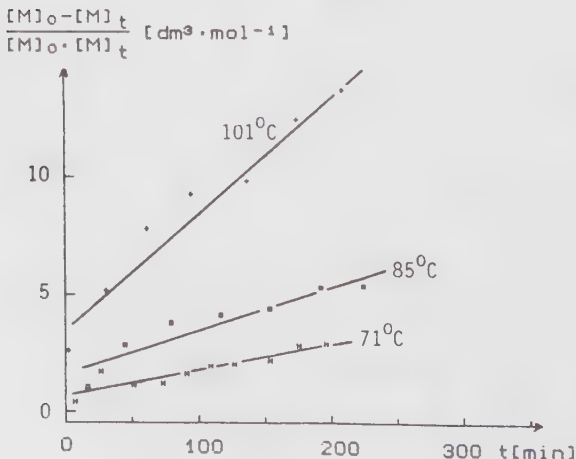


Abbildung 10:
3-TMSO-1-butin

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

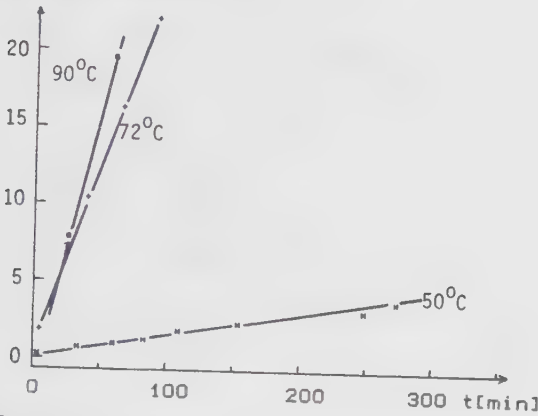


Abbildung 11:
3-TMSO-3-methyl-
1-buten

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

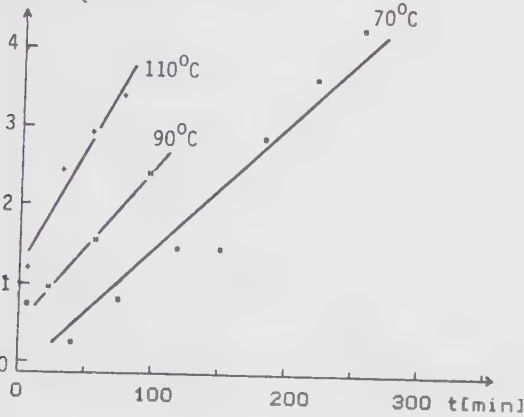


Abbildung 12:
3-TMSO-3-methyl-
1-pentin

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

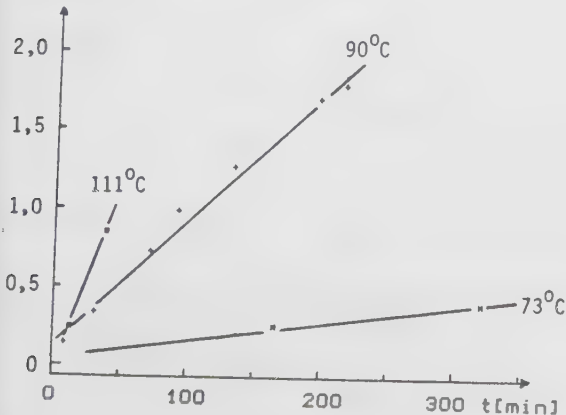


Abbildung 13:
3-TMSO-3,4-dimethyl-
1-pentin

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

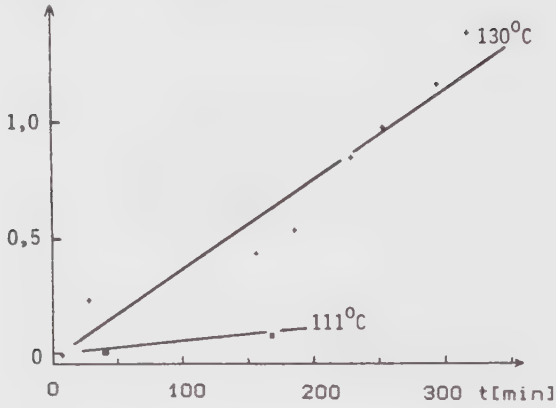


Abbildung 14:
3-TMSO-3,4,4-
trimethyl-
1-pentin

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

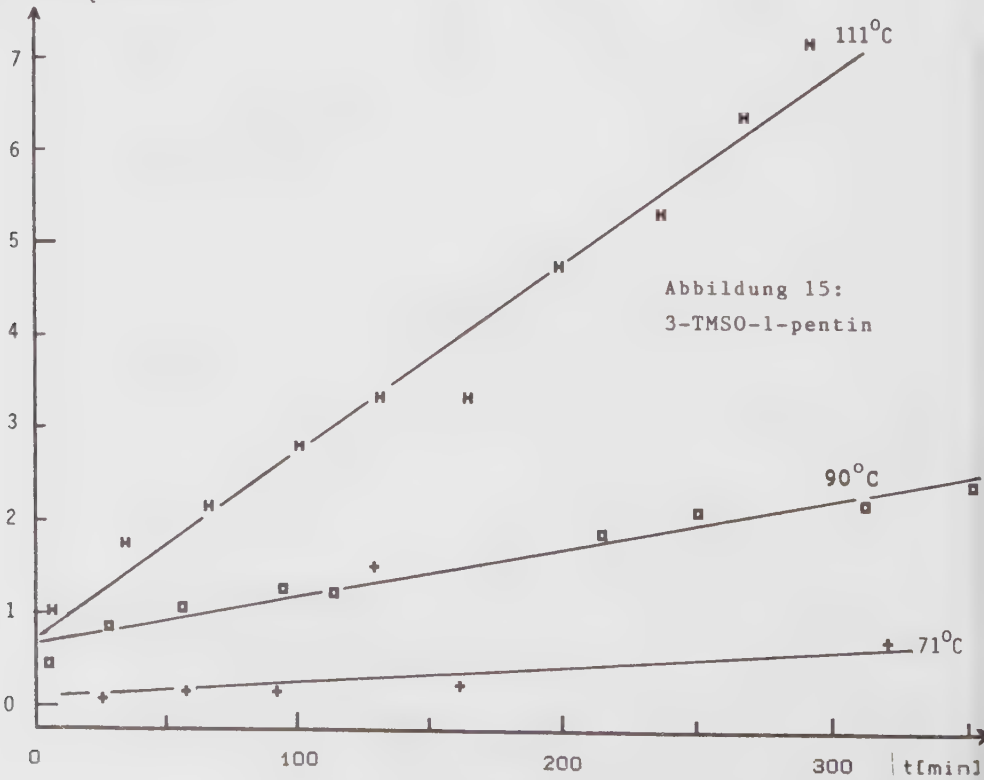


Abbildung 15:
3-TMSO-1-pentin

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

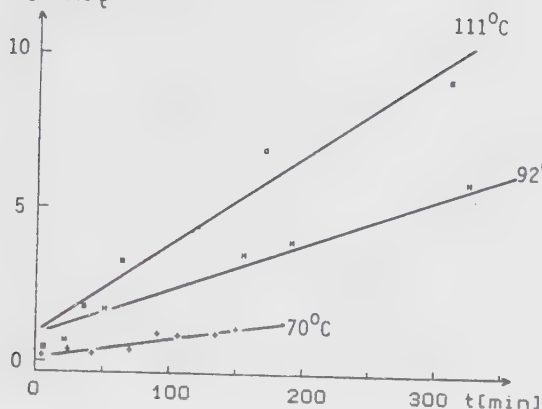


Abbildung 16:
3-TMSO-3-methyl-
1-penten-4-in

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

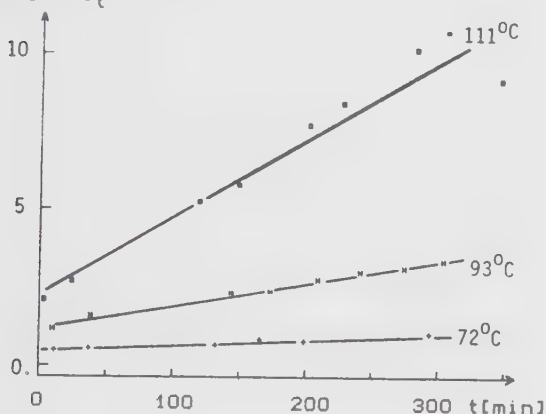


Abbildung 17:
3-TMSO-1-hexin

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

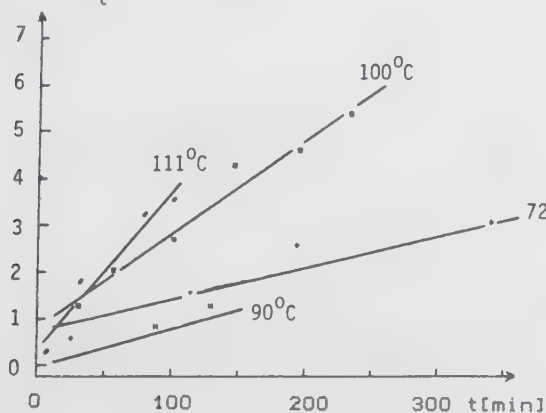
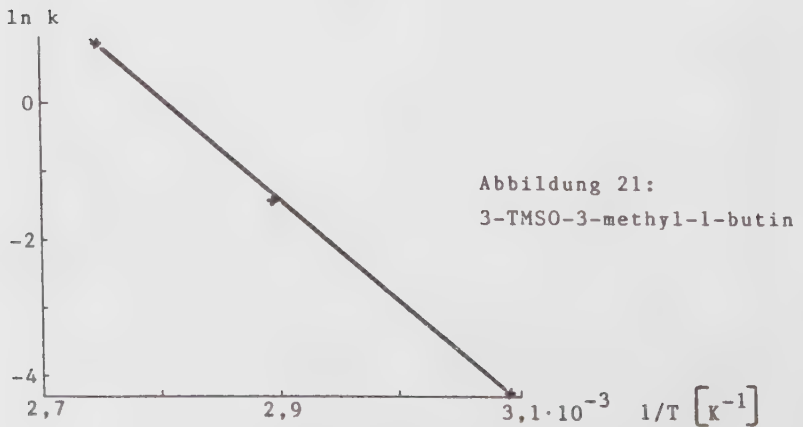
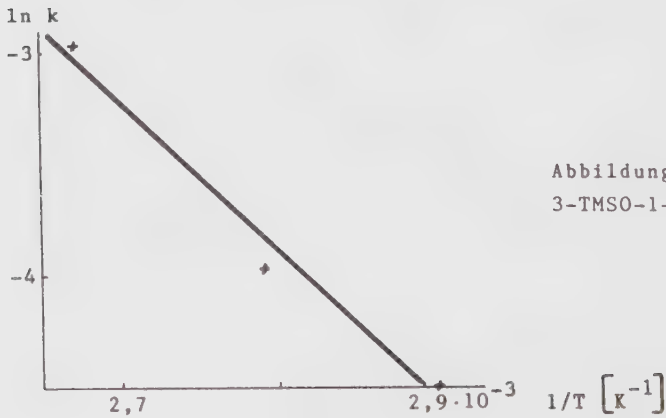
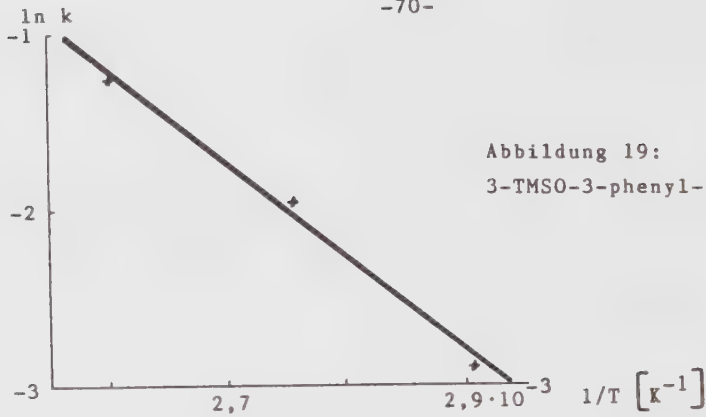
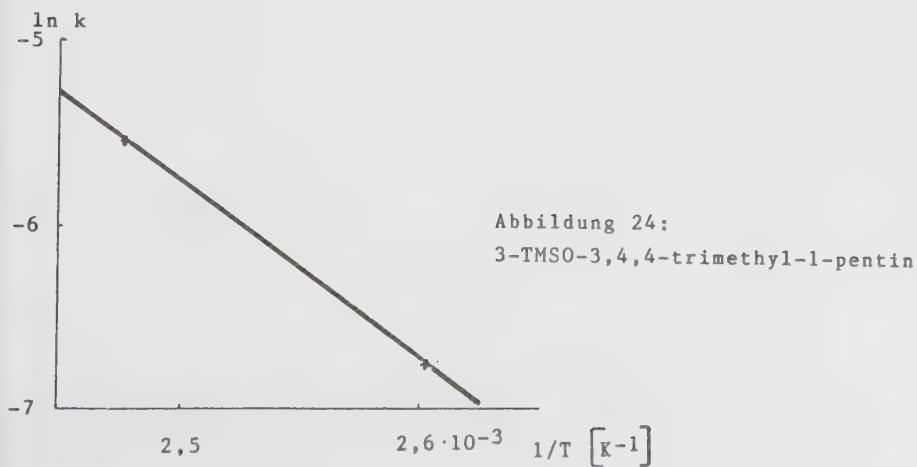
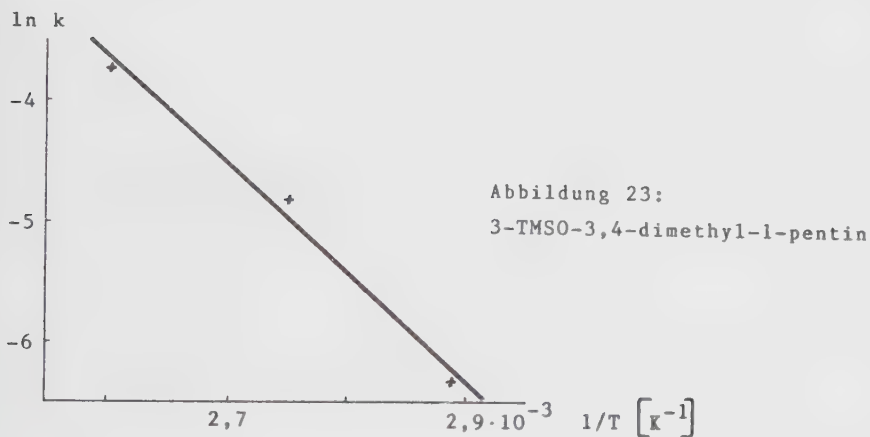
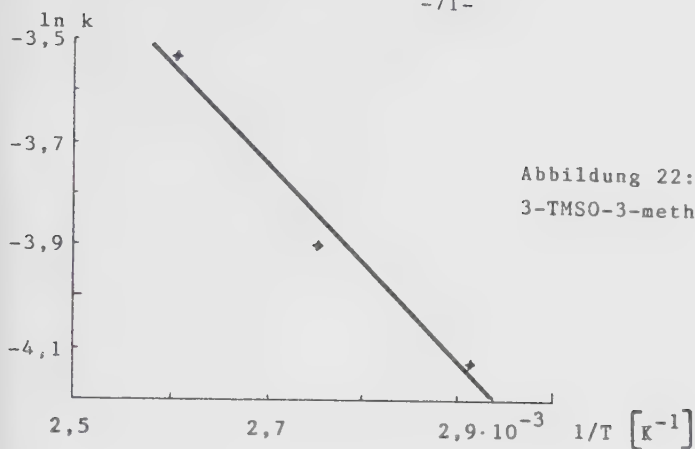
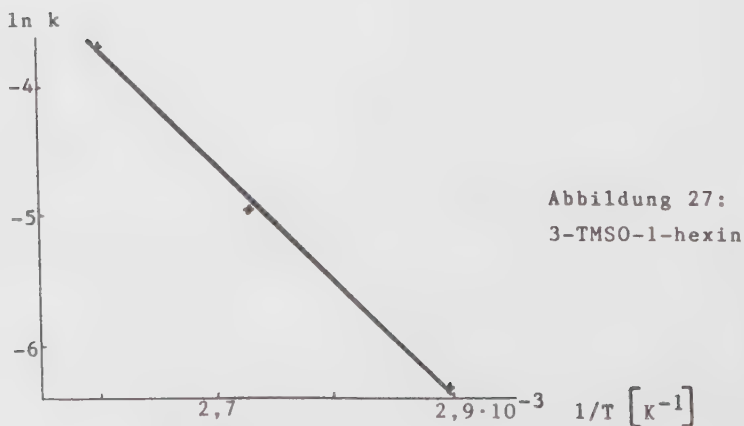
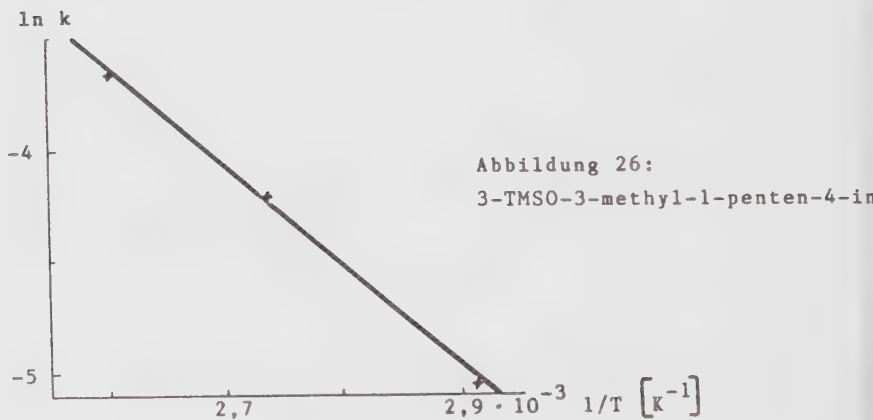
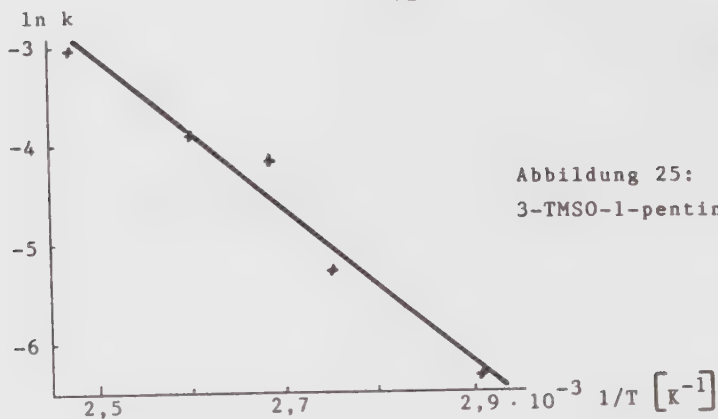
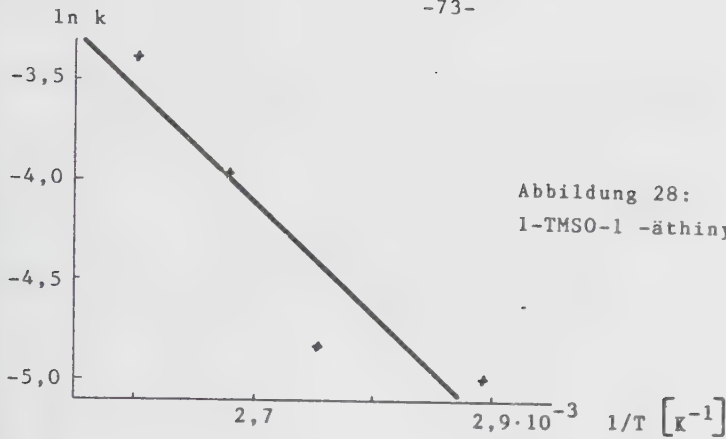


Abbildung 18:
1-TMSO-1-äthi-
nylcyclohexan









Abbildungen 9 - 18:

Auftragung der Abnahme der Monomerkonzentration nach zweiter Ordnung gegen die Reaktionszeit für verschiedene 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine

Abbildungen 19 - 28:

Auftragung der reziproken Temperatur gegen $\ln k$ für verschiedene 3-Trimethylsilyloxy-1-alkine nach ARRHENIUS

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Dimerisierungsreaktion von Trimethylsilyloxy-alkinen

lfd. Nr.	TMSO- alkin	Temp. [°C]	$k \cdot 10^3$ [$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$]	$k_{60^\circ\text{C}} \cdot 10^3$ [$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{min}}$] (extrapol.)	R ² für Rkt. 2.Ordn.	Muß H ₂ O auf 1%- 5%- 10%- Niv. verwor- fen werden ?
1	TMSO- phenyl- propin	71	55,1	35,1	0,986	ja ja ja
		89	139,6		0,983	ja ja ja
		111	278,6		0,981	ja ja ja
2	TMSO- butin	71	11,2	5,3	0,856	ja ja ja
		85	18,9		0,879	ja ja ja
		101	51,4		0,958	ja ja ja
3	TMSO- methyl- butin	50	14,2	53,0	0,988	ja ja ja
		72	230,7		0,999	ja ja ja
		90	2394,3		0,753	nein nein nein
5	TMSO- pentin	71	1,8	0,9	0,105	nein nein nein
		90	5,1		0,973	ja ja ja
		99	15,5		0,368	nein nein nein
		111	20,2		0,973	ja ja ja
		131	48,1		0,954	ja ja ja
6	TMSO- methyl- pentin	70	16,1	13,3	0,895	ja ja ja
		90	20,2		0,996	nein ja ja
		110	29,2		0,933	nein ja ja
7	TMSO- dimethyl- pentin	73	1,8	0,7	0,895	nein nein ja
		90	8,0		0,989	ja ja ja
		111	23,6		0,866	nein nein nein
8	TMSO-trime- thylpentin	111	1,1	0,02	0,999	keine Ang. mögl
		130	3,9		0,946	ja ja ja
9	TMSO- methyl- pentinin	70	6,4	4,4	0,865	ja ja ja
		92	14,8		0,985	ja ja ja
		111	25,6		0,975	ja ja ja
10	TMSO- hexin	72	1,8	0,7	0,921	ja ja ja
		93	7,0		0,985	ja ja ja
		111	25,4		0,936	ja ja ja
11	TMSO- äthinyl- cyclo- hexan	72	6,8	3,0	0,902	nein ja ja
		90	8,0		0,888	ja ja ja
		100	19,1		0,971	ja ja ja
		111	33,7		0,763	ja ja ja

Tab. 9: Bestimmtheitsmaße und Signifikanznachweis der Auftragungen
ln k gegen 1/T

lfd. Nr.	Verbindung	Gerade Nr.	r ²	Nullhypothese muß auf 1%- 5%- 10%-Niveau verworfen werden ?
1	TMSO-phenylpropin	1	0,991	nein nein ja
2	TMSO-butin	2	0,976	nein nein ja
3	TMSO-methylbutin	3	0,999	nein ja ja
5	TMSO-pentin	4	0,968	ja ja ja
6	TMSO-methylpentin	5	0,974	nein nein nein
7	TMSO-dimethylpentin	6	0,986	nein nein ja
8	TMSO-trimethylpentin	7	1,000	keine Best. mögl.
9	TMSO-methylpentenin	8	0,998	nein ja ja
10	TMSO-hexin	9	0,997	nein ja ja
11	TMSO-äthynylcyclohexan	10	0,856	nein nein ja

Die letzten drei Spalten der beiden Tabellen beziehen sich auf die Annahme oder Ablehnung der Nullhypothese "Es handelt sich um eine lineare Regression". Näheres dazu in den Kapiteln 9.1.2 und 9.1.4.

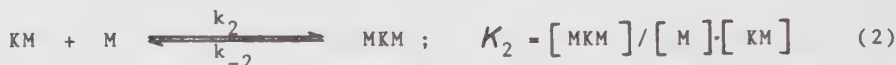
Tabelle 10: Thermodynamische Daten der Dimerisierungsreaktion von
3-Trimethylsilyloxy-1-alkinen für T = 333 K

lfd. Nr.	F	E _a [kJ/mol]	ΔH [*] [kJ/mol]	ΔS [*] [J/mol/grd]	ΔG [*] [kJ/mol]
1	5,5	44,1	41,4	-149,5	91,2
2	6,5	55,7	52,9	-130,5	96,4
3	18,2	124,2	121,4	(+)94,1	90,0
5	7,0	64,5	61,6	-119,5	102,7
6	0,6	16,0	13,2	-242,1	93,9
7	8,6	75,0	72,2	- 89,3	102,0
8	8,1	80,9	78,2	- 99,8	111,4
9	3,5	37,2	34,4	-187,6	96,9
10	8,5	74,6	71,8	- 91,0	102,1
11	4,8	47,4	44,2	-161,5	98,0

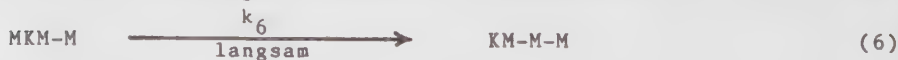
Für die Bildung der Dimeren können grundsätzlich zwei verschiedene

Mechanismen, nämlich ein Mehrschritt- und ein Synchronmechanismus, diskutiert werden.

Das nachfolgende Schema einer Dimerisierung geht von der Annahme eines mehrstufigen Mechanismus aus:



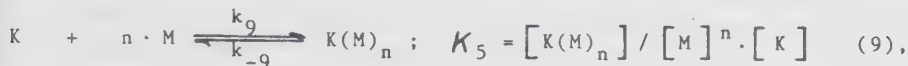
Die Reaktion beginnt mit der Anlagerung eines Substratmoleküls (π -Komplex; vgl. Abb.1, 1. Schritt). Im nächsten Schritt wird ein weiteres Monomeres angelagert (σ -Komplex; vgl. Abb.1, 2.Schritt). Der langsamste und deshalb geschwindigkeitsbestimmende Schritt soll die C-C-Verknüpfung sein. Hiernach kann das entstandene Dimere entweder von einem Monomeren substituiert werden, oder es reagiert analog zu obigem Schema ein Dimeres mit einem weiteren Monomeren zu einem Trimeren:



Bei geringer $[M]$ könnte KM-M auch durch π -Anlagerung eines Dimeren an den Komplex gebildet werden:



Dagegen ist bei einem Synchronmechanismus folgendes Schema denkbar ($n = 2$ für Dimere und $n = 3$ für Trimere):



wobei K_5 die Bruttobildungskonstante der Reaktion ist.



Hierbei vollzieht sich die Ausbildung von C-C-Bindungen zwischen den Monomeren synchron in einem Schritt, was zumindest für eine Oligomerisierung bis zu Trimeren bei sterisch günstigen Monomeren noch denkbar wäre.

Die beiden Mechanismen haben verschiedene Geschwindigkeitskonstanten in Bezug auf die Trimerenbildung:

$$\begin{array}{ll} \text{stufenweise:} & k_3 \cdot k_5 \cdot k_6 \\ \text{synchron:} & k_{10} \end{array}$$

Kinetisch lassen sie sich aber nicht unterscheiden, denn für beide ergibt sich ein Zeitgesetz dritter Ordnung für das Monomer und erster Ordnung für den Katalysatorkomplex.

Im Sinne der Gleichung (8) scheint das Dimere keine Rolle zu spielen, denn

- $[M-M]$ durchläuft in keinem Falle ein Maximum,
- $[M-M]/[M-M-M]$ ist in vielen Fällen konstant oder annähernd konstant.

In Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung lassen sich die Silyläther in drei Gruppen unterteilen:

a) Der Dimerenanteil wächst stark mit steigender Temperatur, während

- die Menge der restlichen Oligomeren nur gering ansteigt, konstant bleibt oder abnimmt (TMSO-phenylpropin, -hexin, -dimethylpentin);
- b) Der Dimerenanteil wächst gering, bleibt konstant oder nimmt ab, während die Menge der restlichen Oligomeren stark zunimmt (TMSO-äthynylcyclohexan, -trimethylpentin, -methylpentinin);
- c) Die Dimeren- und die restlichen Oligomerenanteile steigen etwa gleich stark an (TMSO-butin, -methylbutin, -pentin, -methylpentin).

Bei den sterisch weniger anspruchsvollen Silyläthern, die zur Gruppe c gehören, ist die Aktivierungsenergie für die Dimerisierung offenbar ähnlich hoch wie die zur Synthese höherer Oligomere. Dagegen lassen sich die sterisch anspruchsvolleren Äther aufteilen in die Gruppe, deren E_a für die Dimerisierung größer (Fall a) und die, deren E_a kleiner (Fall b) ist als die Aktivierungsenergie weiterer Oligomerisierungsschritte. Eine Begründung für dieses unterschiedliche Verhalten kann noch nicht gegeben werden.

Die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten der TMS-Äther sind beträchtlich, wobei sich, nach steigender Geschwindigkeit geordnet, für $T = 60^\circ\text{C}$ folgende Reihe ergibt:

TMSO-trimethylpentin (1) < TMSO-hexin (29) $\approx$ TMSO-dimethylpentin (30) < TMSO-pentin (39) < TMSO-äthynylcyclohexan (126) < TMSO-methylpentinin (185) < TMSO-butin (224) < TMSO-methylpentin (560) < TMSO-phenylpropin (1480) < TMSO-methylbutin (2230).

Dabei sind die relativen Geschwindigkeiten in Klammern hinter dem jeweiligen Substrat angegeben. Sie beziehen sich auf die Geschwindigkeit des langsamsten Silyläthers, des TMSO-trimethylpentins, die willkürlich = 1 gesetzt wurde. Die Relationen sind stark temperaturabhängig, wobei sich teilweise auch die Reihenfolge ändert. Für $T = 100^\circ\text{C}$ gilt z.B.:

TMSO-trimethylpentin (1) < TMSO-pentin (20) < TMSO-hexin (22) < TMSO-dimethylpentin (24) < TMSO-äthynylcyclohexan (34) < TMSO-methylpentinin (34) < TMSO-methylpentin (45) < TMSO-butin (85) < TMSO-phenylpropin (357) < TMSO-methylbutin (11900) .

Eine genaue Interpretation dieser Reihen erweist sich als schwierig, da zwar deutliche Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von der sterischen und elektronischen Natur der Reste R und R' der silylierten Alkinole $R-C(-OH)(-R')-C\equiv CH$ zu vermuten sind, jedoch diese zwei Faktoren verschieden stark ausgeprägt sein können und auch allein nicht ausreichen müssen, um eine einheitliche Erklärung aller Phänomene zu erlauben. Vor allem ist zu berücksichtigen, daß die nicht bekannten sterischen und elektronischen Verhältnisse im aktivierten Komplex eine entscheidende Rolle spielen. Aus den Ergebnissen läßt sich jedoch folgern:

Die am schnellsten reagierenden α -Alkinole und Silyläther (Diphenylpropinol, Äthynylcyclohexanol, Äthynylfluorenol ⁵⁾ und TMSO-methylbutin) stellen insgesamt mittlere sterische Ansprüche. Bei geringem (Methylbutinol) oder zu hohem Platzbedarf (TMSO-äthynylcyclohexan) sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils stark ab. So gibt z.B. eine Auftragung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Zahl der Methylgruppen in der Reihe TMSO-pentin, -methylpentin, -dimethylpentin und -trimethylpentin eine unsymmetrische Glockenkurve mit einem ausgeprägten Maximum beim TMSO-methylpentin. Derartige Phänomene sind auch bezüglich des sterischen Einflusses von P-Liganden bei Oligomerisierungsreaktionen an Nickelkomplexen beobachtet worden ⁹⁾.

Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten von TMSO-methylpentin und -methylpentenin können elektronische Ursachen haben, da bei TMSO-methylpentenin nicht nur die Dreifach-, sondern auch die Doppelbindung mit dem Zentralatom einen π -Komplex bilden und damit die π -Bindung einer $C\equiv C$ -Bindung direkt inhibieren kann. Weiterhin ist eine mittelbare Inhibierung durch den -I- und -M-Effekt der Vinylgruppe möglich, die die π -Bindungsfähigkeit der benachbarten Dreifachbindung verringert ⁵⁾.

Der von SCHAEFER gefundene gleichartige Verlauf von Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien bzw. -enthalpien kann für die Silyläther nicht bestätigt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Silyläther weichen damit sowohl bezüglich ihrer Größenordnung als auch mit ihren Relationen untereinander sowie in ihrer Reihenfolge

erheblich von den von SCHAEFER für die unsilylierten Verbindungen ermittelten Werten ab. Die Geschwindigkeitskonstanten sind für die Silyläther durchschnittlich um eine Zehnerpotenz kleiner als für die Alkinole, was auf die erhöhten sterischen Ansprüche der TMSO- gegenüber der OH-Gruppe zurückzuführen sein dürfte.

In der Reihe der steigenden Geschwindigkeiten am wenigsten zu erklären ist die Stellung der beiden einfach methylsubstituierten Alkinole dieser Untersuchung: Das TMSO-methylbutin hat die höchste Aktivierungsenthalpie und die einzige positive Aktivierungsentropie der Reihe, was auf einen sterisch besonders günstigen Übergangszustand schließen läßt. Diametral entgegengesetzt dazu hat TMSO-methylpentin die niedrigste Aktivierungsenthalpie und -entropie, womit es stark aus der Reihe der verschiedenen Pentine herausfällt.

Für die Dimerenbildung ergibt sich aus den Reaktionsgleichungen (1) - (3) folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\begin{aligned} v_{Di} &= k_3 \cdot [MKM] = k_3 \cdot K_2 \cdot [M] \cdot [KM] = k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [M]^2 \cdot [K] \\ &= k_{exp.} \cdot [M]^2 \cdot [K] \end{aligned} \quad (12)$$

$k_{exp.}$ kann demnach entweder thermodynamisch ($K_1 \cdot K_2 > k_3$) oder kinetisch ($k_3 > K_1 \cdot K_2$) bestimmt sein. Im ersten Fall besitzt der Reaktionsschritt (3) eine niedrige Aktivierungsenergie und eine kleine $[MKM]$, im zweiten Fall wird der Reaktionsablauf von einer hohen $[MKM]$ ⁵⁾⁶⁾ beherrscht, und die Aktivierungsenergie ist hoch. Im ersten Fall sollte die C-C-Verknüpfung, im zweiten die Komplexbildung energetisch begünstigt sein.

Abgesehen vom TMSO-methylbutin und einigen anderen, jedoch nur geringfügigen Abweichungen nehmen die Aktivierungsenthalpien mit steigender Dimerisierungsgeschwindigkeit zu und die negativen Aktivierungsentropien entsprechend ab, während die freien Aktivierungsenthalpien für alle Verbindungen etwa gleich groß sind.

In Abb. 29 sind zur Klärung der Frage, ob zwischen ΔH^* und ΔS^* ein

linearer Zusammenhang besteht ²⁴⁾³⁷⁾, diese beiden Größen gegeneinander aufgetragen. Die Steigung β der Geraden wird wegen der Dimension einer Temperatur als isokinetische Temperatur bezeichnet. Der Achsenabschnitt $\Delta H_o^\ddagger$ ist identisch mit $\Delta H^\ddagger$ für $\Delta S^\ddagger = 0$ bzw. mit $\Delta G^\ddagger$ bei der isokinetischen Temperatur:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_o^\ddagger + \beta \cdot \Delta S^\ddagger$$

Dabei liegen die Enthalpie- und Entropiewerte von TMSO-butin, -pentin, -methylpentin, -dimethylpentin, -methylpentenin, -hexin und -äthinylcyclohexan annähernd auf einer Geraden, während TMSO-trimethylpentin etwas und TMSO-methylbutin stärker abweichen. Das Ergebnis, das man unter Berücksichtigung der auf der Geraden liegenden Werte erhält, gibt Tab. 11 wieder.

Tab. 11: Regressionsanalyse der Auftragung in Abb. 29

Steigung β	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	Bestimmt- heits- maß r^2	isokinet. Temp. [°C] (= $100 \cdot \beta - 273,2$)	MuB H_o auf 1%- 5%- 10%-Niv. verworfen werden ?
0,3817	105,5	0,9975	108,5	nein nein nein .

(Zur Bedeutung der letzten Spalte siehe Begleittext zu Tabelle 9).

Ein isokinetischer Zusammenhang besteht allerdings nur dann, wenn auch eine Auftragung von $\log(k/T)$ gegen $1/T$ einen isokinetischen Punkt ergibt ³⁸⁾. Nach Abb. 30 wird ein solcher Zusammenhang für die Silyläther TMSO(-butin), -pentin, -methylpentin, -dimethylpentin, -methylpentenin, -hexin und -äthinylcyclohexan bestätigt: Es ergibt sich eine isokinetische Temperatur von etwa 114°C.

Zumindest für diese Silyläther kann also ein gleicher Reaktionsmechanismus angenommen werden, und die Sonderrolle vor allem des TMSO-methylbutins wird bestätigt. Tab. 12 gibt die Daten der Regressionsanalyse zu Abb. 30 wieder.

Tab. 12: Bestimmtheitsmaße und Signifikanznachweis der Austragungen $\log(k/T) + 6$ gegen $1/T$

Verbindung	Gerade Nr.	r^2	Nullhypothese muß auf		
			1%-	5%-	10%-Niveau verworfen werden ?
3-TMSO-1-butin	1	0,974	nein	nein	nein
3-TMSO-3-methyl-1-butin	2	0,999	nein	ja	ja
3-TMSO-1-pentin	3	0,964	ja	ja	ja
3-TMSO-3-methyl-1-pentin	4	0,962	nein	nein	nein
3-TMSO-3,4-dimethyl-1-pentin	5	0,985	nein	nein	ja
3-TMSO-3,4,4-trimethyl-1-pentin	6	1,000	keine Ang. mögl.		
3-TMSO-3-methyl-1-penten-4-in	7	0,998	nein	ja	ja
3-TMSO-1-hexin	8	0,996	nein	ja	ja
1-TMSO-1-äthynylcyclohexan	9	0,839	nein	nein	ja

(Zur Bedeutung der letzten drei Spalten siehe Kapitel 9.1.2 und 9.1.4).

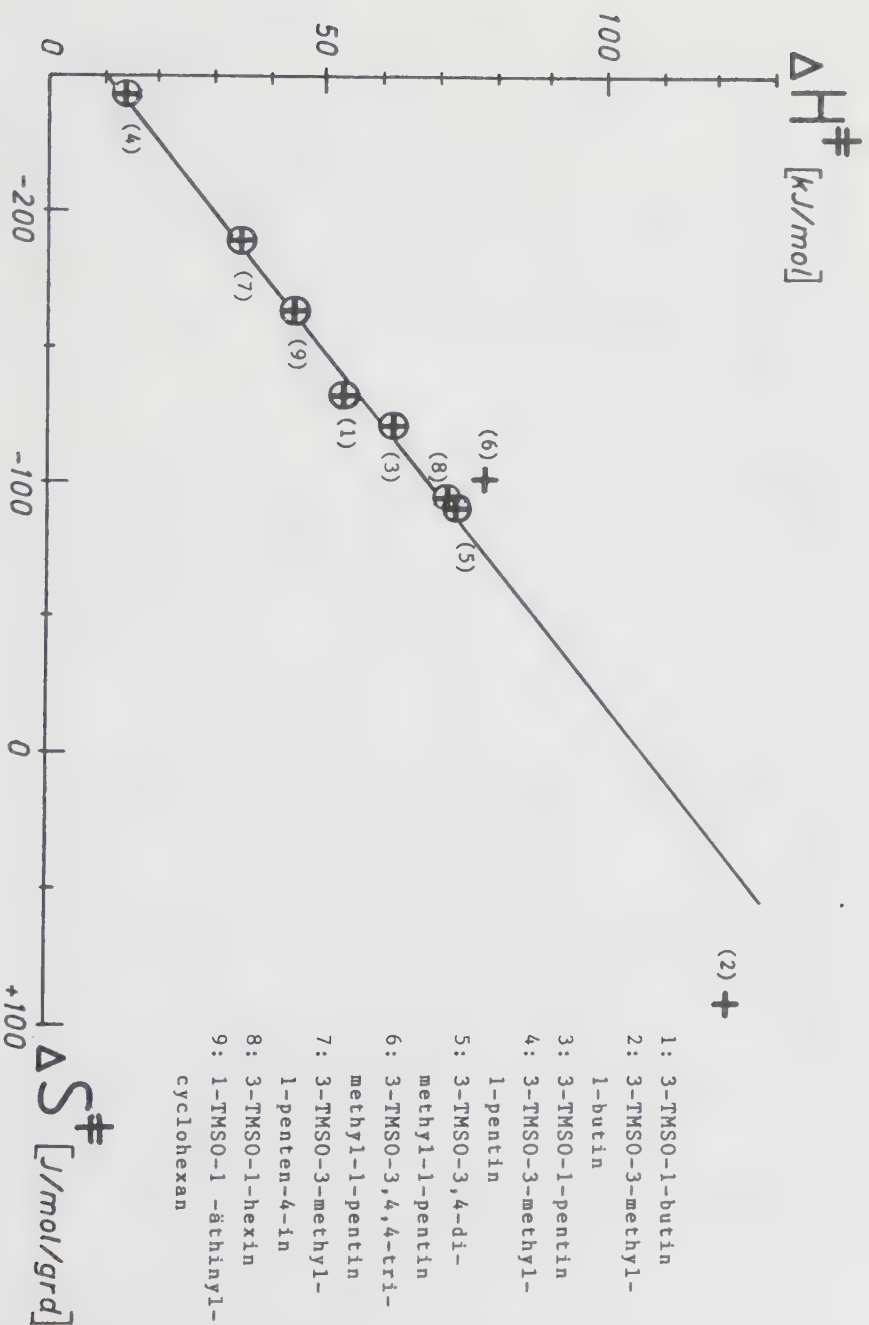


Abbildung 29: Auftragung von $\Delta H^\ddagger$ gegen $\Delta S^\ddagger$ für verschiedene 3-TMSO-1-alkyne

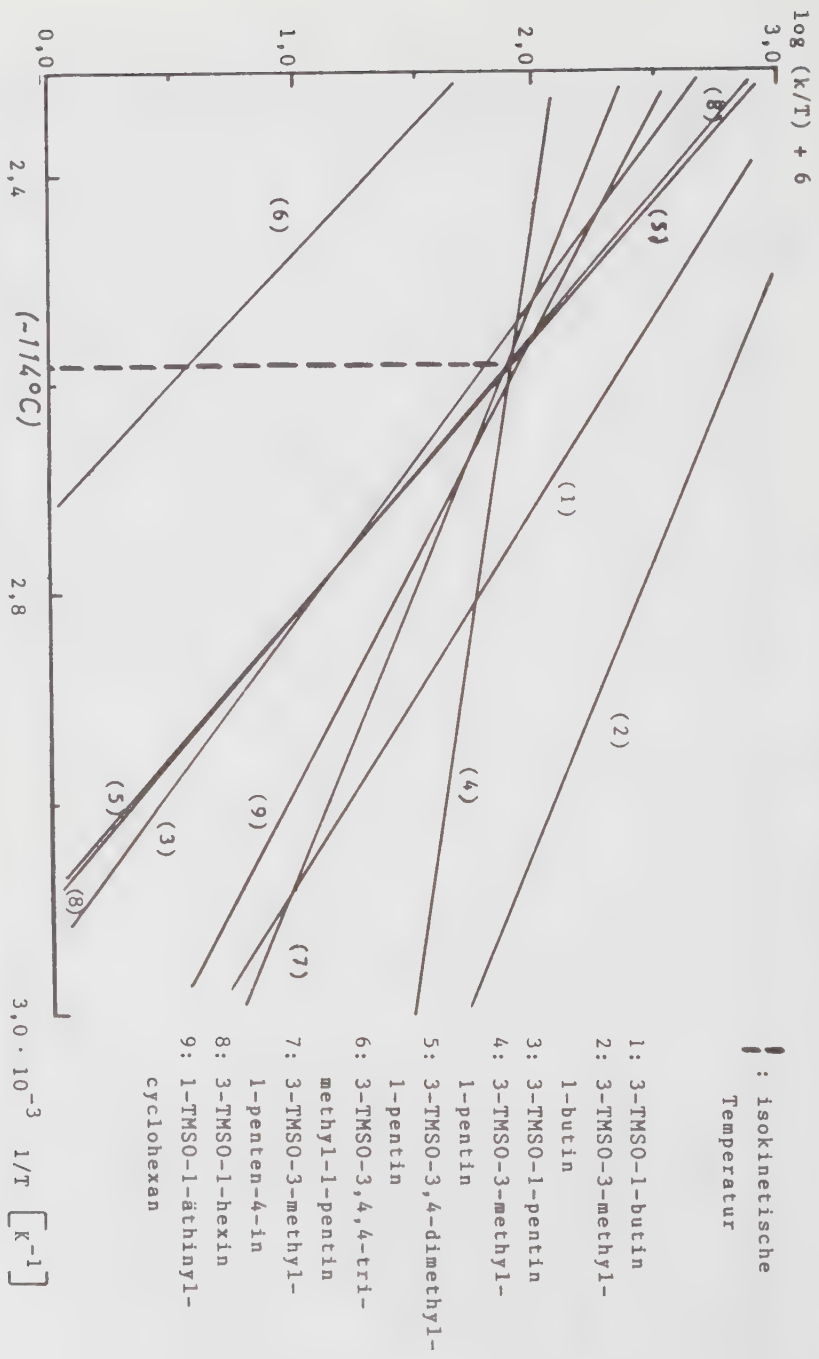


Abb. 30: Auftragung von $\log(k/T) + 6$ gegen $1/T$ zur Ermittlung der isokinetischen Temperatur

7.2. Äthynylcyclohexanol-d₂

Bereits SCHMITT ³⁾ synthetisierte deuteriertes Methylbutinol und versuchte, damit kinetische Messungen durchzuführen. Er fand dabei jedoch nur einen stöchiometrischen Umsatz - pro mol $(PPh_3)_3RhCl$ entstand 1 mol Dimeres -, so daß lediglich die spektroskopischen Daten der Verbindungen ermittelt werden konnten. Es schien von besonderem Interesse, eine derartige Untersuchung zu wiederholen; vor allem, weil die Ergebnisse für Aussagen zum Mechanismus von Bedeutung sein sollten.

Synthese

Bei der Überprüfung der in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden ⁶⁴⁾⁻⁶⁷⁾ ergaben sich bei der Verwendung von Butyl-Lithium wesentlich höhere Deuterierungsgrade als mit Grignard-Verbindungen. Deshalb ist im folgenden nur die Synthese unter Verwendung von BuLi beschrieben.

Arbeitsvorschrift

0,04 mol $\hat{=}$ 2,58 g Butyl-Lithium in Hexan ($\hat{=}$ 17,2 g einer 15-prozentigen Lösung) werden in einem 50-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rührer mit Hilfe eines Aceton-Trockeneis-Bades auf -40°C gekühlt und unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit 0,017 mol $\hat{=}$ 2,06 g Äthynylcyclohexanol in 20 ml Hexan versetzt und noch 1-2 h weitergerührt. Anschließend wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge DCl/D_2O hydrolysiert. Die Temperatur darf dabei -20°C nicht überschreiten. Danach wird kurz bis zum Rückfluß erwärmt. Nun wird der pH-Wert geprüft, denn er darf nicht über 7 liegen. Nach dem Abfiltrieren wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Hexan am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird bei 10^{-2} Torr sublimiert.

Ausbeute: 1,58g (75% d. Th.) Deuterierungsgrad: 90%
(NMR-spektroskopisch bestimmt)

Kinetische Messungen, Auswertung und Diskussion

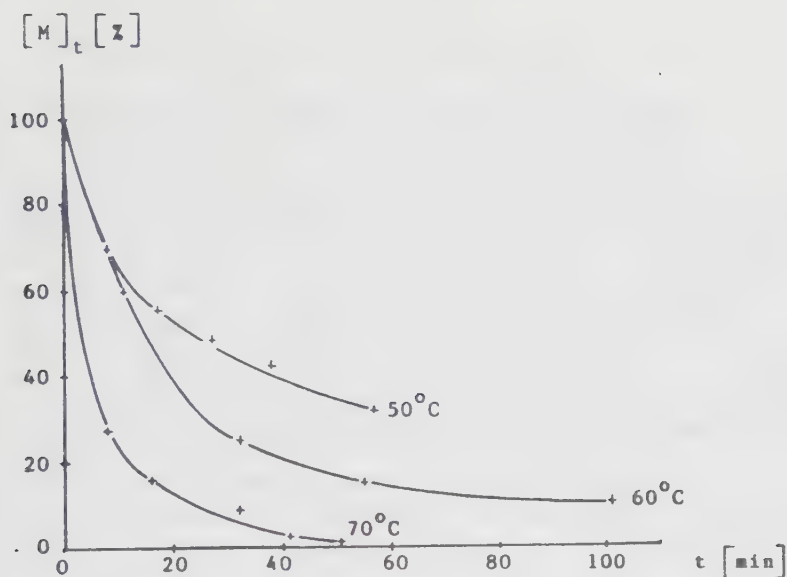
Die Dimerisierungsreaktionen wurden in einem 5ml-Zweihalskölbchen, das in ein thermostatisiertes Ölbad tauchte, mit Rückflußkühler unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Als Lösungsmittel und innerer Standard dienten Toluol bzw. Durol, als Katalysatorkomplex wurde $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und als Ligand PPh_3 zugesetzt. Die Abnahme des Monomeren wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Ansätze setzten sich wie in Tabelle 13 angegeben zusammen.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Reaktionsgemische für die Oligomerisierung des Äthynylcyclohexanols- d_2

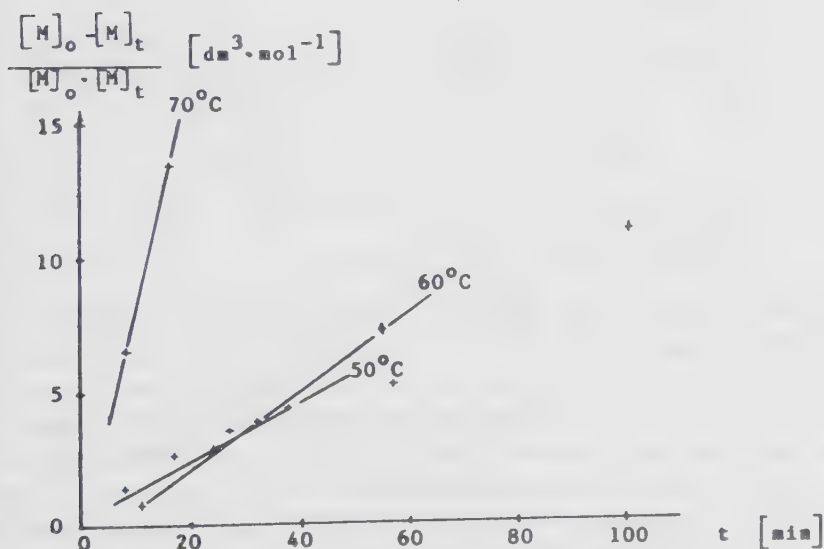
Äthynyl- cyclohe- xanol- d_2	To- lu- ol	Du- rol	Kom- plex	Mol- menge [mol]	Li- gand	Mol- menge [mol]	Re- akt.- temp.
92mg	2,3ml	76mg	20,80mg	$2,9 \cdot 10^{-5}$	73,2mg	$2,8 \cdot 10^{-4}$	50°C
109mg	1,0ml	69mg	18,56mg	$2,6 \cdot 10^{-5}$	72,4mg	$2,8 \cdot 10^{-4}$	60°C
82mg	1,5ml	33mg	20,96mg	$2,9 \cdot 10^{-5}$	87,2mg	$3,3 \cdot 10^{-4}$	70°C

Dazu wurden die entnommenen Proben in eine mit 10% OV-1 auf Chromosorb gefüllte Glassäule eingespritzt. Die Anfangstemperatur der Säule betrug 120°C; nach 3 Min. wurde auf 160°C geheizt.

Die Abnahme der Monomer-Konzentration in % - die Ausgangskonzentration des Monomeren wurde = 100% gesetzt - ist in Abb. 31 und der Ausdruck $(c_t^{-1}) - (c_o^{-1})$ (Auftragung nach zweiter Ordnung) ist in Abb. 32 jeweils gegen die Zeit aufgetragen; die Tabellen 14 und 15 zeigen die Ergebnisse der numerischen Auswertung.



Abbildungung 31: Auftragung der Abnahme der Äthynylcyclohexanol- d_2 -Konzentration gegen die Reaktionszeit



Abbildungung 32: Auftragung der Abnahme der Äthynylcyclohexanol- d_2 -Konzentration nach 2.Ordnung gegen die Reaktionszeit

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Dimerisierungsreaktion von Äthynylcyclohexanol-d₂

Temp. [°C]	$k \cdot 10^2$ [dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹]	r^2 für Reakt. 2.Ordn.
50	11,3	0,98
60	14,9	0,99
70	458	0,80

Die Geschwindigkeitskonstanten der nicht deuterierten Verbindung betragen nach SCHAEFER $3,4 \cdot 10^{-2}$ (50°C), $7,0 \cdot 10^{-2}$ (60°C) und $17,8 \cdot 10^{-2}$ (70°C).

Tabelle 15: Thermodynamische Daten der Dimerisierungsreaktion von Äthynylcyclohexanol-d₂ für T = 333 K

F	E_a [kJ/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J/mol/grd]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]
26	169	166	247	84
(11)	81	78	-32	89)*

* : Diese Zeile gibt die entsprechenden Werte der nicht deuterierten Verbindung nach SCHAEFER wieder.

Die freien Aktivierungsenthalpien der deuterierten und undeuterierten Verbindung stimmen fast überein. Alle anderen Größen haben recht unterschiedliche Werte. So deutet die stark positive Aktivierungsentropie der Reaktion mit der deuterierten Verbindung auf eine günstigere sterische Anordnung hin, während aufgrund der höheren Aktivierungsenergie nicht auszuschließen ist, daß die Lösung oder Knüpfung einer C-D- oder Rh-D-Bindung mit geschwindigkeitsbestimmend ist. Zur Untermauerung dieser Vermutung wären allerdings umfangreichere Untersuchungen vonnöten.

7.3. 3-Phenyl-3-methoxy-1-butin und 3-Methyl-3-methoxy-1-butin

Alkoxyalkine wurden erstmals von MARCY ⁴⁾ eingesetzt; er dimerisierte 3-Phenyl-3-methoxy-1-propin und 4-Phenyl-4-methoxy-1-butin. Dabei wurden lediglich die Dimerenausbeuten bestimmt. STUMPF ¹⁰⁾ stellte erstmals 1-Äthynyl-1-methoxy- und 1-Äthynyl-1-isopropoxy-cyclohexan dar und bestimmte die Ausbeuten bei einer Dimerisierung der erstgenannten Verbindung.

Um die Auswirkung der Substitution einer Hydroxy- durch eine Methoxygruppe auf die thermodynamischen Daten der Dimerisierungsreaktion herausstellen zu können, wurden 3-Phenyl-3-methoxy-1-propin und 3-Phenyl-1-propin-3-ol unter gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht.

7.3.1. Synthesen

Nachfolgendes Schema gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Synthese von Methoxyalkinen (pos.: Synthese gelungen, neg.: Synthese nicht gelungen)

Ausgangsverbindung	Verätherungsmethode			
	①	②	③	④
2,2-Dimethyl-4-pentin-3-ol	neg.	neg.	neg.	
3-Methyl-1-butin-3-ol		pos.		
Äthynylfluorenol		neg.	neg.	
3-Phenyl-1-butin-3-ol	pos.			
3,3-Diphenyl-1-propin-3-ol	neg.	neg.		
1-Butin-3-ol				neg.

①: NaOH, TBAI, Me₂SO₄, PÄ ⁷⁰⁾

②: NaH, Me₂SO₄, AcOH, DMF ⁷¹⁾

③: CH₂N₂ ¹⁵⁾⁶⁸⁾

④: KOH, Me₂SO₄, DMSO ⁷²⁾

Die Durchführung der Versuche erfolgte nach der jeweils angegebenen Literatur.

3-Phenyl-3-methoxy-1-butin:

Ausbeute: 76% d. Th. Kp₁₄: 90°C ρ: 0,964 g·cm⁻³

3-Methyl-3-methoxy-1-butin:

Ausbeute: 73% d. Th. Kp₇₆₀: 79 - 80°C n_D^{19,5}: 1,4005

7.3.2. Identifizierungen

3-Phenyl-3-methoxy-1-butin

IR-Spektrum (nähere Angaben in Kapitel 7.1.2)

$\equiv\text{C-H}$ st 3290 s; arC-H st 3080 w, 3050 m, 3020 m; $-\text{CH}_3$ st asym, sym 2980 s, 2930 s, 2900 w; OCH_3 st 2820 s; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2100 w; arC-C comb 1950 m, 1885 w, 1810 w, 1760 w; arC-C st 1600 m; $-\text{CH}_3$ δ asym, sym 1440 s, 1365 m; C-O-C st as 1220 s.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (nähere Angaben in Kapitel 7.1.2)

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(-\text{C}^2\text{H}_3)(-\text{OC}^3\text{H}_3)-\text{C}\equiv\text{C}^4\text{H}$ (CDCl_3 , TMS): ^1H δ = 7,03 - 8,47 m (5H); ^2H 1,68 s (3H); ^3H 3,12 s (3H); ^4H 2,60 s (1H).

3-Methyl-3-methoxy-1-butin

IR-Spektrum (nähere Angaben in Kapitel 7.1.2)

$\equiv\text{C-H}$ st 3290 s; $-\text{CH}_3$ st asym, sym 2980 s, 2930 m; $\text{C}\equiv\text{C}$ st 2100 w; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ δ sym 1380 w (Schulter), 1360 m.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (nähere Angaben in Kapitel 7.1.2)

$^1\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(\text{C}^2\text{H}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}^3\text{H}$ (CCl_4 , TMS): ^1H δ = 3,30 s (1H); ^2H 1,40 s (6H); ^3H 2,70 s (1H).

7.3.3. Kinetische Messungen

Um die Auswirkung der Substitution einer Hydroxy- durch eine Methoxygruppe auf die thermodynamischen Daten der Dimerisierungsreaktion zu verfolgen, wurden 3-Phenyl-3-methoxy-1-butin und 3-Phenyl-1-butin-3-ol unter gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht.

Die Reaktionen wurden in einem 10ml-Zweihalskölbchen, das in ein thermostatisiertes Ölbad tauchte, mit Rückflußkühler unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Toluol diente als Lösungsmittel und Mesitylen als innerer Standard. Als Katalysatorsystem wurde $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ mit zusätzlichem PPh_3 verwendet. Eine Übersicht über die eingesetzten Mengen gibt Tabelle 16.

Tabelle 16: Zusammensetzung der Reaktionsgemische bei der Dimerisierung des 3-Phenyl-1-butin-3-ols (I) und des 3-Phenyl-3-methoxy-1-butins (II)

Verbin- dung	To- lu- ol	Mesi- tylen	Sub- strat-	Kom- plex	Mol- menge [mol]	Li- gand	mol Lig./ g-Atom Rh	Re- akt.- temp.
I	2ml	0,075ml	0,30g	12,42mg	$1,3 \cdot 10^{-5}$	3,14mg	3,9:1	40°C
I	2ml	0,075ml	0,30g	12,08mg	$1,3 \cdot 10^{-5}$	3,50mg	4,0:1	66,5°C
I	2ml	0,075ml	0,30g	12,49mg	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,16mg	4,2:1	75°C
II	3ml	0,1ml	0,48g	17,69mg	$1,9 \cdot 10^{-5}$	5,67mg	4,1:1	40°C
II	3ml	0,1ml	0,48g	17,83mg	$1,9 \cdot 10^{-5}$	5,69mg	4,1:1	49°C
II	3ml	0,1ml	0,48g	18,01mg	$1,9 \cdot 10^{-5}$	5,71mg	4,1:1	67°C

Die entnommenen Proben wurden in eine mit 10% OV-1 auf Chromosorb gefüllte Glassäule eingespritzt. Die Anfangstemperatur der Säule betrug bei beiden Verbindungen 90°C; nach 3 Min. wurde auf 250°C geheizt.

Tab. 17 gibt einen Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten einer Dimerisierungsreaktion von (I) und (II), und Tab. 18 gibt die thermodynamischen Daten dieser Reaktion wieder.

Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Dimerisierungsreaktionen von 3-Phenyl-1-butin-3-ol (I) und 3-Phenyl-3-methoxy-1-butin (II)

Sub- stanz	Temp. [°C]	$k \cdot 10^3$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹]	$k_{60^\circ\text{C}} \cdot 10^3$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹]	r ² für Reakt. 2.Ordn.
I	40	5,63	30,7	0,76
I	66,5	64,5		0,96
I	75	76,7		0,99
II	40	3,56	86,8	0,81
II	49	65,9		0,98
II	67	133,8		0,99

Tabelle 18: Thermodynamische Daten der Dimerisierungsreaktion von 3-Phenyl-1-butin-3-ol (I) und 3-Phenyl-3-methoxy-1-butin (II) für T = 333 K

Sub- stanz	F	E _a [kJ/mol]	ΔH [‡] [kJ/mol]	ΔS [‡] [J/mol/grad]	ΔG [‡] [kJ/mol]
I	10	71	68	-69	92
II	16	109	106	(+)52	89

Die freie Aktivierungsenthalpie beider Monomerer ist ungefähr gleich groß, die ΔS[‡]-Werte sind jedoch sehr unterschiedlich. Die positive Aktivierungsentropie des Methyläthers muß mit einem Übergangszustand mit ungünstigen sterischen Verhältnissen zusammenhängen. Vielleicht ist allein der erhöhte Platzbedarf der Methoxygruppe Ursache dieses Effektes. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die Anlagerung des Alkinols an den Rhodiumkomplex einen Zustand höherer Ordnung ergibt da hierbei im Gegensatz zum Äther zusätzlich eine H-Brücke ausgebildet werden kann.

Zur Absicherung dieser Hypothesen wären allerdings noch weitere Versuche mit anderen Alkoxy-Verbindungen nötig.

Abb. 33 und 34 zeigen die Abnahme der Monomerenkonzentration, nach zweiter Ordnung aufgetragen, für die Dimerisierung von Phenylbutinol und Phenylmethoxybutin.

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

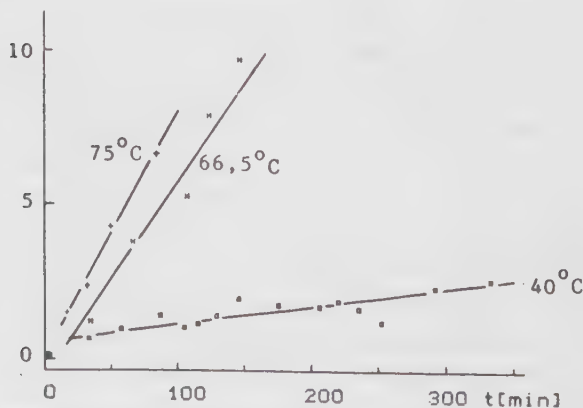


Abbildung 38: Auftragung der Abnahme der 3-Phenyl-1-butin-3-ol-Konzentration nach 2.Ordnung gegen die Reaktionszeit

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

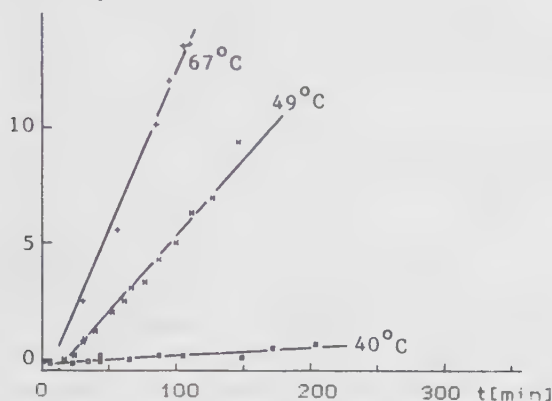


Abb. 34: Auftragung der Abnahme der 3-Phenyl-3-methoxy-1-butin-Konzentration nach 2. Ordnung gegen die Reaktionszeit

7.4. Cis- und trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol*

Bereits SCHAEFER bestimmte thermodynamische Daten einer Reihe von Hydroxyacetylenen. Nachfolgend werden die entsprechenden Werte für cis- und trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol bestimmt und mit den von SCHAEFER ermittelten Werten für 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol verglichen. Bei Verbindungen mit enin-Struktur besteht die Möglichkeit, daß sich nicht nur mit der Dreifach-, sondern auch mit der Doppelbindung π -Komplexe bilden, die eine Dimerisierung inhibieren. Auch diese Frage sollte geklärt werden.

Experimentelles zu den kinetischen Messungen

Die Reaktionen wurden in einem 10-ml-Deihalskölbchen, das in ein thermostatisiertes Ölbad tauchte, mit Rückflußkühler unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Toluol und als innerer Standard Durol eingesetzt. Als Katalysatorsystem diente

* Die Bezeichnungen "cis" und "trans" beziehen sich in diesem Falle auf die Stellung der Alkynyl- und der Hydroxymethylgruppe.

$(PPh_3)_3RhCl$ mit zusätzlichem PPh_3 . Die genauen Mengen sowie die Reaktionstemperaturen finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19: Bei der Reaktion der 3-Methyl-2-penten-4-in-1-ole eingesetzte Mengen

Methyl- penten- inol	C=C- struk- tur	To- lu- ol	Du- rol	Kom- plex	Mol- menge [g/mol]	Li- gand	Mol- menge [g/mol]	mol Lig./ mol Rh	Re- akt.- temp.
197mg	cis	2,0ml	64mg	24mg	$3 \cdot 10^{-5}$	55mg	$2 \cdot 10^{-4}$	11,1:1	70°C
210mg	cis	2,5ml	75mg	26mg	$3 \cdot 10^{-5}$	63mg	$2 \cdot 10^{-4}$	11,6:1	80°C
214mg	cis	2,0ml	83mg	27mg	$3 \cdot 10^{-5}$	56mg	$2 \cdot 10^{-4}$	10,3:1	90°C
216mg	trans	2,0ml	63mg	25mg	$3 \cdot 10^{-5}$	65mg	$2 \cdot 10^{-4}$	12,2:1	50°C
234mg	trans	2,0ml	77mg	38mg	$4 \cdot 10^{-5}$	38mg	$1 \cdot 10^{-4}$	6,5:1	70°C
188mg	trans	2,0ml	60mg	24mg	$3 \cdot 10^{-5}$	44mg	$2 \cdot 10^{-4}$	9,5:1	90°C

Zu bestimmten Zeiten wurden Proben gezogen, die in eine 2m lange, mit 10% OV-1 auf Chromosorb gefüllte Glassäule eingespritzt wurden. Die Anfangstemperatur der Säule betrug 80°C; 3 Minuten nach dem Start wurde auf 180°C aufgeheizt.

Auswertung und Diskussion

Abbildung 35 und 36 zeigen die Zeit-Umsatz-Kurven, Abbildung 37 und 38 die Abnahme der Monomerkonzentrationen nach zweiter Ordnung gegen die Zeit aufgetragen, während Tab. 20 die Ergebnisse in numerischer Form beinhaltet. Tab. 21 enthält die thermodynamischen Daten der beiden Titelverbindungen. Zum Vergleich sind in diesen beiden Tabellen auch noch die entsprechenden Werte für 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol nach SCHAEFER mit aufgeführt.

$[M]_t$ [%]

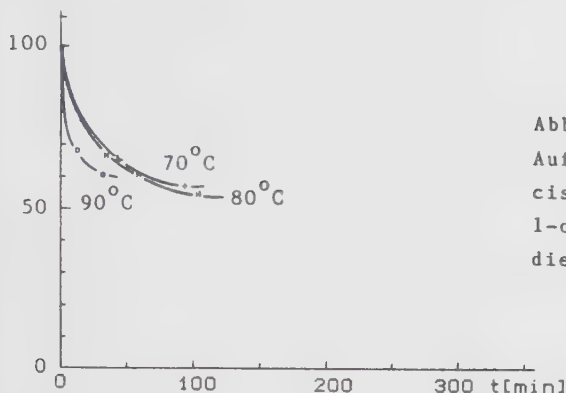


Abbildung 35:

Auftragung der Abnahme der cis-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol-Konzentration gegen die Reaktionszeit

$[M]_t$ [%]

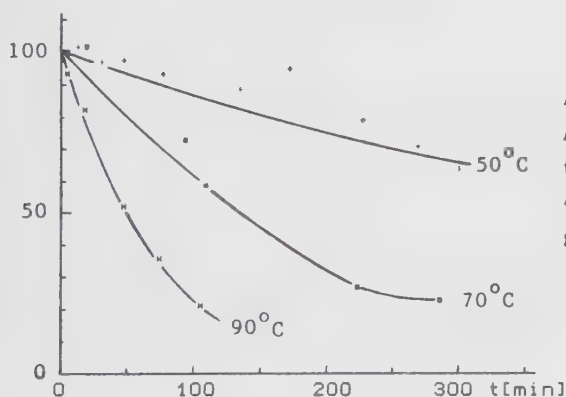


Abbildung 36:

Auftragung der Abnahme der trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol-Konzentration gegen die Reaktionszeit

$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t}$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

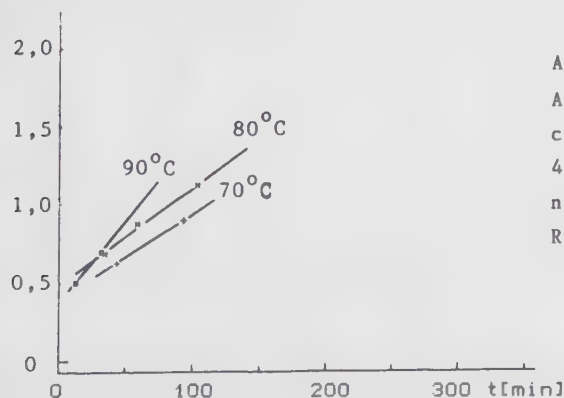


Abbildung 37:

Auftragung der Abnahme der cis-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol-Konzentration nach 2.Ordnung gegen die Reaktionszeit

$$\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0 \cdot [M]_t} \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

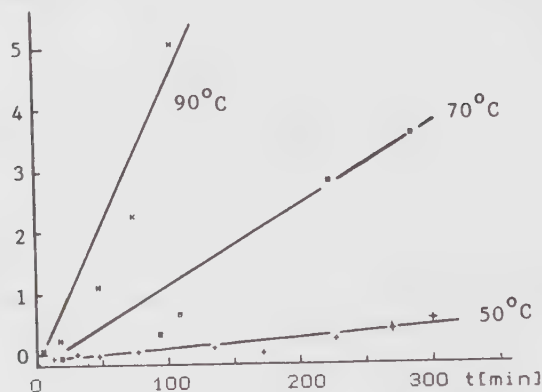


Abbildung 38: Auftragung der Abnahme der cis-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol-Konzentration nach 2.Ordnung gegen die Reaktionszeit

Tabelle 20: Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Dimerisierungsreaktion von cis- und trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol sowie 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol nach SCHAEFER

Substanz	Temp. [°C]	$k \cdot 10^3$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹]	$k_{60^\circ\text{C}} \cdot 10^3$ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹]	r^2 für Reakt. 2. Ordn.
cis-3-Me- thyl-2-pen- ten-4-in-1-ol	70	5,42	3,61	1,00
	80	6,26		0,99
	90	10,3		1,00
trans-3-Me- thyl-2-pen- ten-4-in-1-ol	50	1,79	4,95	0,83
	70	11,3		0,88
	90	48,1		0,92
3-Methyl- 1-penten- 4-in-3-ol	50	4	(7,7)	
	60	7		
	70	12		

Tabelle 21: Thermodynamische Daten der Dimerisierungsreaktion von cis- und trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol sowie von 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol (MPT) nach SCHAEFER für T = 333 K

Substanz	F	E_a [kJ/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J/mol/grad]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]
cis-M.	3	32,9	30,1	-202,2	97,5
trans-M.	10	80,7	77,9	- 56,1	96,6
MPT	5	46	43	-156	95

Sowohl Geschwindigkeitskonstanten als auch thermodynamische Größen passen zu den von SCHAEFER bestimmten Werten für das 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol. Auffällige Unterschiede bestehen in den Aktivierungsentropien. Die trans-Verbindung besitzt eine wesentlich niedrigere negative Aktivierungsentropie als das cis-Isomere. Dies könnte als ein Effekt der OH-Gruppe gedeutet werden, denn nur aus der cis-Struktur und bei 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol wäre eine Wasserstoffbrücke z.B. zum RhCl intramolekular denkbar.

Eine Inhibierung der Reaktion durch entstehende Dimere ist nicht nachzuweisen. Bei Zusatz von Dimerem vor Beginn der Reaktion bewegt sich die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen der Fehlergenauigkeit der verwendeten Analysenmethode.

8. Ligandkonzentrations-Steuerungskarten

8.1. Das Prinzip der Ligandkonzentrations-Steuerungskarten

Ein wesentlicher Grundgedanke dieser von Heimbach ⁶²⁾⁶³⁾⁸³⁾ entwickelten Methode ist es, das komplexe System einer homogenen Katalyse als eine Art "black box" aufzufassen, deren Inneres häufig nicht direkt experimentell erfaßt und analysiert werden kann. Um dennoch Erkenntnisse über das katalytische System gewinnen zu können, wird versucht, "input-output"-Beziehungen für das Gesamtsystem zu finden.

Katalysatorkomplex

Substrat

Ligand

Lösungsmittel



Dies geschieht in der Regel dadurch, daß Eingangsgrößen wie Komplextyp, Substrat oder Lösungsmittel in bestimmter Weise variiert werden und dann beobachtet wird, welche Auswirkungen dies auf die Ausgangsgrößen wie z.B. die Produktzusammensetzung hat.

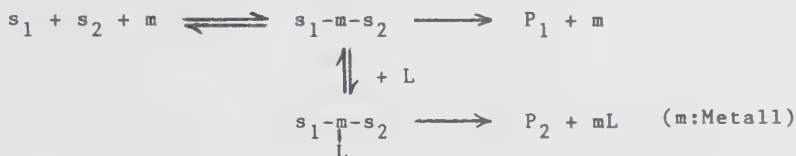
Handelt es sich bei den aktiven Teilchen um Übergangsmetallkomplexe, so kommt den Liganden eine besondere Rolle als Einflußgröße zu. In der Regel sind die Liganden Lewis-Basen, die mit dem Metall assoziieren und damit als Teil der katalytisch wirksamen Zwischenkomplexe die Produktzusammensetzung beeinflussen.

Bei bimolekularen Reaktionen können zwei Schritte unterschieden werden: das sich zwischen Reaktand und Katalysator-Zwischenkomplex einstellende Gleichgewicht und die sich daran anschließende Abreaktion zu den Produkten: (s = Substrat)



Beide Teilschritte können die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses beeinflussen. Bei Parallelreaktionen zu verschiedenen Produkten wird zusätzlich die Produktselektivität bestimmt, wobei auch die Art der Bindung und die Orientierung der Reaktanden im Zwischenkomplex eine Rolle spielen wird.

Bei homogenen metallkomplex-katalysierten Reaktionen konkurrieren dabei Elektronenpaar-Donatoren wie Substrat, Ligand oder auch das



Die Produktverteilung wird einerseits von sich einstellenden Gleichgewichten (thermodynamische Selektivität) und andererseits von den Geschwindigkeitskonstanten der Abreaktionen (kinetische Selektivität) bestimmt. Weiterhin bedingen Assoziationsprozesse über sterische und/oder elektronische Effekte Änderungen, die neben der Produktselektivität auch das Produktspektrum beeinflussen können. Für die praktische Anwendung kann sich daraus durch geeignete Wahl von Typ und Konzentration des Liganden die Möglichkeit der Reaktionssteuerung in Richtung gewünschter Produkte ergeben.

Fünf Typen möglicher Assoziationsphänomene sind in Abb. 39 a)-e) wiedergegeben. Abb. 39 a) zeigt schematisch einen Komplex M, der einem zweistufigen Assoziationsprozeß unterliegt. Dabei sind jeweils die Molenbrüche der Komplexe M, ML und ML_2 , bezogen auf die Gesamtmenge an Ausgangskomplex $[M]_0$, gegen $\log([L]_0/[M]_0)$ aufgetragen. Liegen zwei isomere Komplexe M und N des gleichen Assoziationsgrades vor, so ergibt sich Abb. 39 c) oder b), je nachdem, ob die beiden miteinander gekoppelt sind oder nicht.

Stehen hingegen M und N im Gleichgewicht und können beide einen Liganden assoziieren, dann erhält man ein Bild, das Abb. 39 d) entsprechen kann.

In Abb. 39 e) dagegen sind M und N nicht gekoppelt, können aber beide einen Liganden binden.

Eine Proportionalität zwischen den aktuellen Konzentrationen der Zwischenkomplexe und der Bildung der Produkte vorausgesetzt, sollte sich die Auftragung der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von $\log([L]/[M])$ prinzipiell ähnlich darstellen wie die Assoziationsphänomene mit den Liganden. Die Lage der Umschaltstellen wird hierbei aber außer von den Komplexgleichgewichten auch von den Geschwindigkeitskonstanten der Abreaktion bestimmt, und zwar bei sehr reaktiven Komplexen zu niedrigeren und bei reaktionsträgen Komplexen zu höheren $[L]/[M]$ -Verhältnissen.

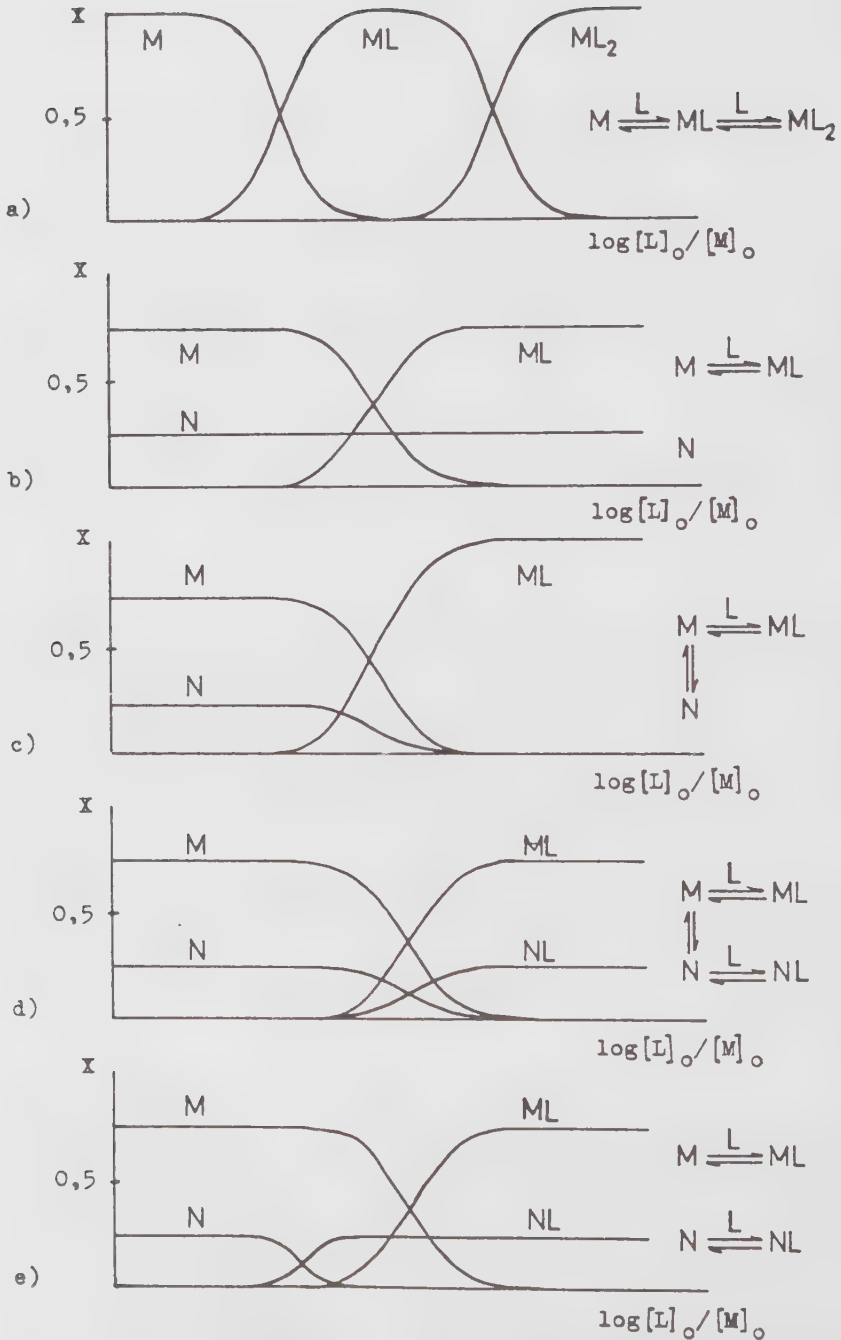


Abbildung 39: verschiedene Typen von Assoziationsphänomenen

Die Aufnahme eines solchen Diagramms, das nach Heimbach als "Ligand-konzentrations-Steuerungskarte" bezeichnet wird, ermöglicht es, anhand dieser Umschaltstellen auf das Vorhandensein von Assoziationsprozessen der aktiven Zwischenkomplexe zu schließen, wodurch wertvolle Hinweise auf die Struktur des katalytischen Systems gewonnen werden können. Durch die bereits erwähnte Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Bedingungen die Reaktion auf bestimmte Endprodukte hin zu steuern, sind diese Diagramme auch in präparativer Hinsicht von Interesse.

8.2. Das System $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ /Methylbutinol/Liganden

8.2.1. Die Optimierung des Katalysatorsystems

Über ein breites Spektrum der Liganden ist es ratsam, den aktiven Katalysatorkomplex erst in situ zu erzeugen. Hierzu wird ein geeigneter Ausgangskomplex $[L_{(2)}RhCl]_2$, der leicht abspaltbare Liganden (L) enthält, in Lösung mit steigenden Mengen der verschiedenen Liganden versetzt. Durch einen Ligandenaustausch entsteht dann die aktive Spezies $(Phosphin)_nRhCl$. Als Liganden im Ausgangskomplex wurden Cycloocten, Cycloocta-1,5-dien, Äthen und Bicyclo[2,2,1]-2,5-heptadien (Norbornadien) ausprobiert.

Die Darstellung der Komplexe $[COT_2RhCl]_2$, $[CODRhCl]_2$ und $[norRhCl]_2$

5 ml 2-Propanol und 1,25 ml H_2O werden in einem 10ml-Zweihals-Kölbchen unter Argon-Atmosphäre und Rühren 15 min zum Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen 0,25 g $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ zugesetzt. Danach werden 0,75 ml des jeweiligen Olefins hinzugefügt, das Kölbchen luftdicht verschlossen und 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach werden die auskristallisierten Komplexe abfiltriert, mit kaltem Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie können mehrere Monate bei $-5^\circ C$ in einem luftdichten Gefäß unter Argon als Schutzgas aufbewahrt werden ⁴⁸⁾.

$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ wird nach einer Literaturvorschrift dargestellt ⁴⁹⁾.

3-Methyl-1-butin-3-ol wurde vor der Verwendung über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend unter Argon einer Normaldruckdestillation

unterzogen.

Alle käuflichen Phosphorliganden wurden nach einer Reinheitsprüfung direkt eingesetzt. Tris(2,6-Dimethylphenyl)phosphit wurde im Arbeitskreis aus Phosphortrichlorid und dem entsprechenden Phenol hergestellt und durch Umkristallisation aus n-Hexan bzw. Vakuumdestillation gereinigt⁹⁾⁵²⁾.

Unter sonst gleichen Bedingungen wird Methylbutinol von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und $[1,5-CODRhCl]_2$ nach Zusatz von ~ 6 mol $P\emptyset_3$ pro mol Rh vollständig oligomerisiert, mit $[COT_2RhCl]_2$ und $P\emptyset_3$ werden etwa 15%, mit $[norRhCl]_2$ und $P\emptyset_3$ sogar 55% Monomeres nicht umgesetzt. Trotz des etwas geringeren Gesamtumsatzes werden die nachfolgenden Reaktionen mit $[COT_2RhCl]_2$ durchgeführt, da überschüssiges 1,5-COD die Dimerisierung stärker hemmt: Bei einem Rh- PPh_3 -Verhältnis von 1:6 und einem Rh-1,5-COD-Verhältnis von 1:100 kommt die Oligomerisierung praktisch zum Erliegen.

8.2.2. Arbeitsvorschrift für die Oligomerisierungen

0,8 ml Methylbutinol, 0,5 ml Mesitylen und 3,7 ml Toluol wurden mit jeweils 20 mg $[COT_2RhCl]_2$ und wechselnden Mengen verschiedener Phosphorliganden zur Reaktion gebracht. Das Verhältnis Monomer/Katalysator betrug demnach zu Beginn der Reaktion bei allen Ansätzen ~ 290:1, während das Ligand-Rhodium-Verhältnis zwischen 0 bzw. 0,2:1 und 100:1 variierte. Zunächst wurden Monomeres, innerer Standard, Lösungsmittel und Ligand in einen 10 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer gefüllt, ein Rückflußkühler aufgesetzt und der Kolben bei schwachem Argonstrom in ein Ölbad getaucht, dessen Temperatur mittels Thermostaten konstant gehalten wurde. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 80°C wurde der Komplex zugegeben. Dabei verfärbte sich das Reaktionsgemisch je nach Art und Menge des zugesetzten Liganden von grün bis rotbraun, im Laufe der Reaktion teilweise bis tiefdunkel. Die Reaktionsdauer betrug 5-8 h.

In den Fällen, in denen entstandene Oligomere aus der Reaktionslösung ausfielen, wurde der Niederschlag abzentrifugiert und zunächst in der überstehenden Lösung der Restgehalt des Monomeren gaschromatographisch bestimmt. Dann wurde der Niederschlag in 2-3 ml Aceton gelöst, mit der überstehenden Lösung vereinigt und das Gesamtgemisch gaschromatographisch auf seinen Oligomeregehalt hin untersucht.

Diese Vorgehensweise war notwendig, da Aceton und Methylbutinol auf

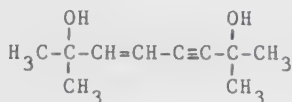
10% OV-1 gaschromatographisch nicht zu trennen waren. Es wurde eine etwa 1,50 m lange Glassäule verwendet, die mit 10% OV-1 auf Chromosorb belegt war. Die Injektortemperatur betrug 300°C, die Analysenmenge jeweils 0,2 µl. Die Säulentemperatur wurde mit Hilfe eines Temperaturprogramms 6 min auf 40°C gehalten. Danach wurde die Säule mit 50°C/min aufgeheizt und, nachdem 210°C erreicht waren, 9 min auf dieser Temperatur gehalten, worauf ein erneutes Aufheizen auf 300°C erfolgte. Diese Temperatur wurde für ca. 15 min gehalten.

8.2.3. Vergleichssubstanzen

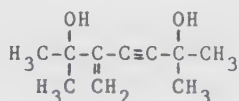
Die in Abb. 40 aufgeführten Verbindungen konnten in den Proben nachgewiesen und anhand von im Arbeitskreis vorhandenen Vergleichssubstanzen ⁵³⁾⁵⁴⁾ identifiziert werden:

Dimere:

2,7-Dimethyloct-3-trans-en-5-in-2,7-diol

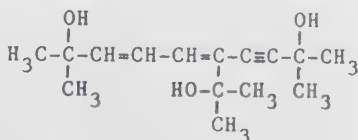


2,6-Dimethyl-3-methylidenhept-4-in-2,6-diol

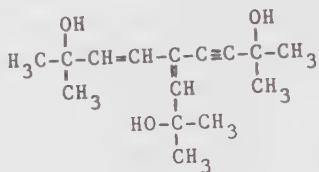


lineare Trimere:

2,9-Dimethyl-6-(1'-hydroxy-1'-methyl)äthyldeca-3,5-dien-7-in-2,9-diol (cis und trans)

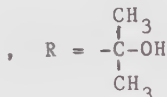
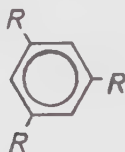


2,8-Dimethyl-5-(2'-hydroxy-2'-methyl-prop-1'-en-1'-yl)-
non-3-en-6-in-2,8-diol (cis- und trans-Formen)



cyclische Trimere:

1,3,5-Tri(1'-hydroxy-1'-methyl)äthylbenzol



1,2,4-Tri(1'-hydroxy-1'-methyl)äthylbenzol

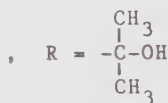
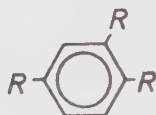
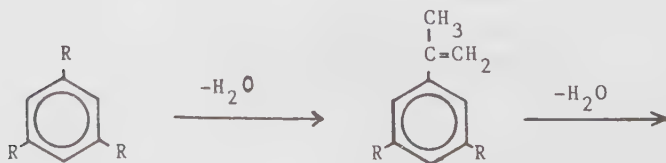


Abbildung 40: Bei der Oligomerisierung von Methylbutinol entstehende Oligomere

Die sehr wahrscheinlich erst im Gaschromatographen eintretende stufenweise Dedydratisierung obiger Produkte (s. Abb. 41) ergibt weitere Peaks, die teilweise zugeordnet und den entsprechenden Oligomeren zugeschlagen, teilweise wegen ihrer geringen Menge nicht berücksichtigt wurden.



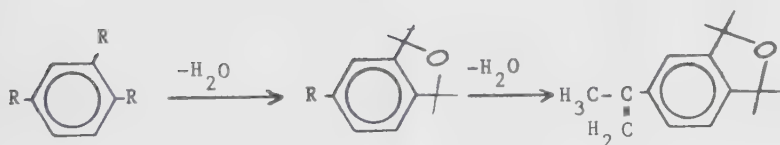
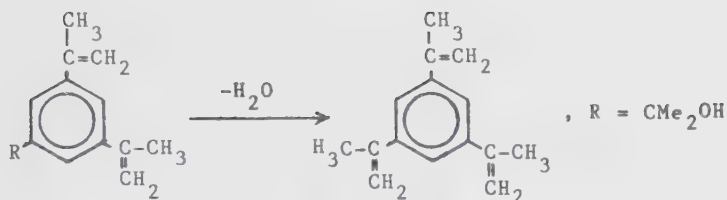


Abb. 41: Stufenweise Dehydratisierung des 1,3,5- und des 1,2,4-Tri(1'-hydroxy-1'-methyl)äthylbenzols

Abbildung 42 zeigt schematisch ein für diese Reaktion typisches Gaschromatogramm. Das analysierte Reaktionsgemisch setzte sich aus 0,8 ml Methylbutinol, 0,5 ml Mesitylen, 3,7 ml Toluol, 14,7 mg PPh₃ und 20 mg [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂ zusammen.

* Bedeutung von R: wie oben.

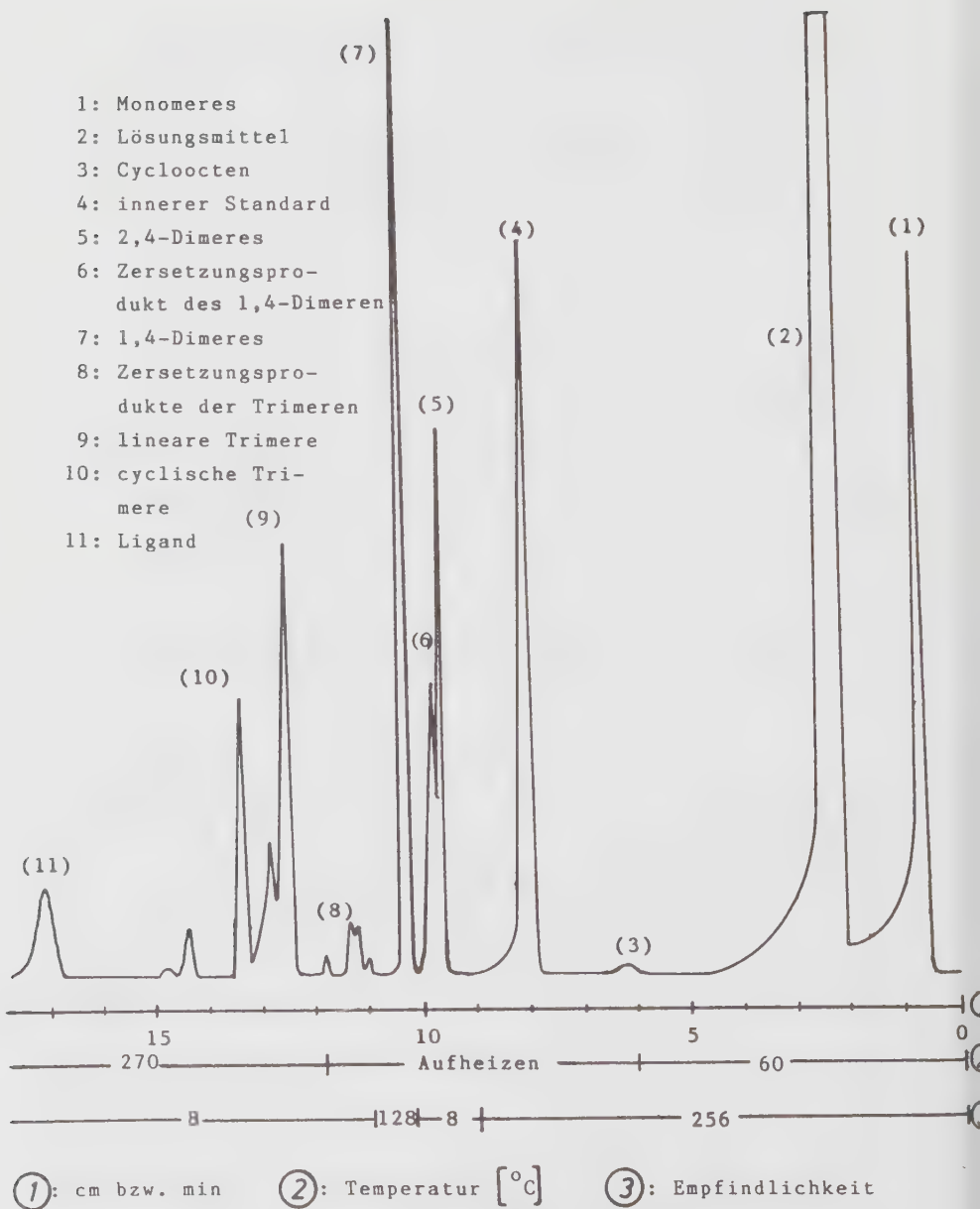


Abbildung 42: Gaschromatogramm eines Reaktionsgemisches einer Methylbutinol-Oligomerisierung

8.2.4. Eichung

Da das Detektorsignal für die Oligomeren nicht proportional zur Anzahl der C-Atome anwächst, wurden durch Einspritzen bekannter Mengen sämtlicher Oligomeren Eichfaktoren ermittelt, mit denen die Intensitäten der einzelnen Produkte multipliziert werden müssen, um miteinander vergleichbare Intensitäten zu erhalten.

Es wurden folgende Eichfaktoren bestimmt:

Monomeres	= 1,00
2,4-Dimeres	= 1,36
1,4-Dimeres	= 1,36
sämtliche Trimere	= 2,01

Zur Bestimmung des Umsatzes (U) in Prozenten wird der zur Ausgangskonzentration bzw. -menge des Monomeren gehörige Quotient I_o ermittelt und = 100% gesetzt. I_o stellt die GC-Intensität des Monomeren, dividiert durch die GC-Intensität des inneren Standards dar. U ergibt sich dann zu

$$U = (1 - I_e / I_o) \cdot 100 \quad ,$$

wobei I_e den I_o entsprechenden Quotienten nach Ende der Reaktion darstellt.

Die Summe der im jeweiligen Diagramm berücksichtigten und mit dem Korrekturfaktor multiplizierten Intensitäten wird = 100% gesetzt, worauf der Prozentanteil der einzelnen Substanzen berechnet werden kann.

8.2.5. Meßergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Tabellen 22.1 bis 36.2 ist in der 1.Spalte der jeweils 1.Tabelle die Menge des Restmonomeren angegeben, wobei die Ausgangskonzentration = 1 gesetzt wurde. Die 2. und 3.Spalte geben die prozentuale Verteilung der beiden Dimeren, Spalte 4 und 5 die prozentuale Verteilung der Dimeren und Trimeren an. In der jeweils 2.Tabelle sind die Mengenverhältnisse des Eduktes und sämtlicher bei der Gaschromatographie erfaßte Produkte in Abhängigkeit vom L/K-

Verhältnis aufgeführt und in den dazugehörigen Abbildungen 44.1 bis 58.4 graphisch dargestellt. In den letzten drei Fällen wurden die jeweils berücksichtigten Verbindungen auf 100% aufsummiert. Die Untersuchung wurde mit folgenden Liganden durchgeführt:

1. Triphenylamin
2. Triphenylarsin
3. Triphenystibin
4. Triphenylphosphin
5. Diphenylcyclohexylphosphin
6. Phenylcyclohexylphosphin
7. Tricyclohexylphosphin
8. Tri-p-tolylphosphin
9. Tri-p-chlorphenylphosphin
10. Tri-o-tolylphosphin
11. Tri-o-methoxyphenylphosphin
12. Tribenzylphosphin
13. Tri-n-butylphosphin
14. Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit
15. 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo-
[2,2,2]-octan

Die Rechnungen wurden mit dem Computerprogramm LIGST1 vorgenommen, die Meßpunkte der Zeichnungen mit dem Programm LIGST-ZEICHN erstellt.

Bei den Überlegungen wurde von dem in Abb. 43 wiedergegebenen Schema ausgegangen. Die Symbole in geschweiften Klammern stehen für Zwischenkomplexe katalytischer Teilzyklen, aus denen heraus Dimere und Trimere gebildet werden.

Der linke Teil des Assoziationsschemas gibt die Verhältnisse in einem ligandfreien System wieder. Da auch ligandfrei eine kleine Menge Oligomerer gebildet wird, kann auf ein System von Gleichgewichten zwischen den einzelnen Zwischenkomplexen geschlossen werden, deren Abreaktion zur Bildung der entsprechenden Oligomeren führt.

Bei Zusatz von geringen Ligandmengen ist anzunehmen, daß sich eine zweite Kette von Zwischenkomplexen bildet, bei denen je ein Ligand an das Zentralatom angelagert ist. Größere Ligandmengen bewirken die Ausbildung einer dritten Kette, in der bereits zwei Ligandmoleküle assoziiert sind, die für dieses System nur noch die Bildung von Dimeren zulassen. Die nochmalige Erhöhung der Ligandkonzentration führt zu katalytisch inaktiven Stopkomplexen.

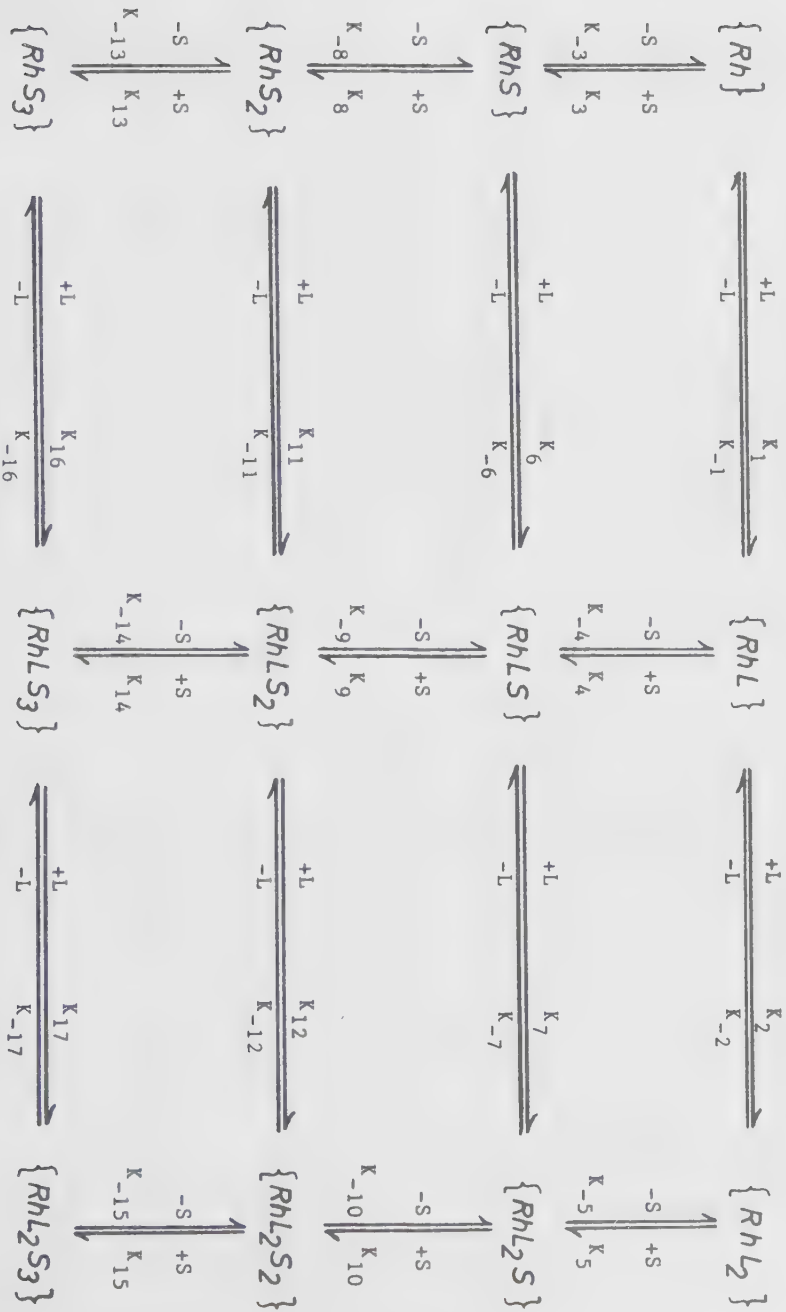


Abbildung 43: Assoziationschema zur Bildung von Dimeren und Trimeren des 3-Methyl-1-butin-3-ols

8.2.5.1. Triphenylamin

Tabelle 22.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,50	0,977	76,0	24,0	16,2	83,8
2	0,30	0,961	73,6	26,4	13,2	86,8
3	1,00	0,965	72,6	27,4	17,7	82,3
4	1,50	0,984	80,8	19,2	16,7	83,3
5	2,00	0,976	76,7	23,3	14,7	85,3
6	2,50	0,971	15,3	84,7	11,2	88,8

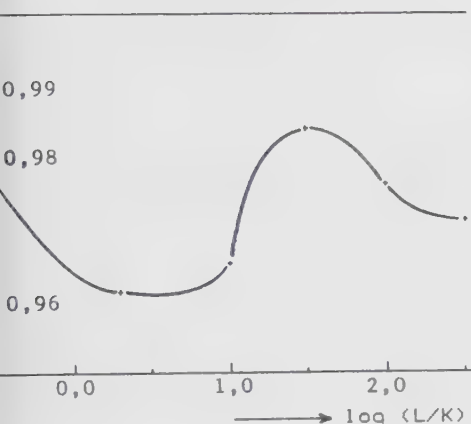
Tabelle 22.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,50	95,7	0,5	0,2	3,6
2	0,30	93,1	0,7	0,2	6,0
3	1,00	93,6	0,8	0,3	5,3
4	1,50	97,1	0,4	0,1	2,4
5	2,00	95,7	0,5	0,1	3,7
6	2,50	94,6	0,1	0,5	4,8

Abbildung 44.1:

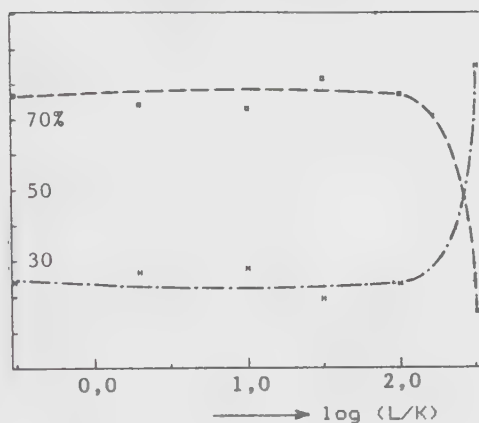
Umsatzkurve Monomeres



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Abbildung 44.2:

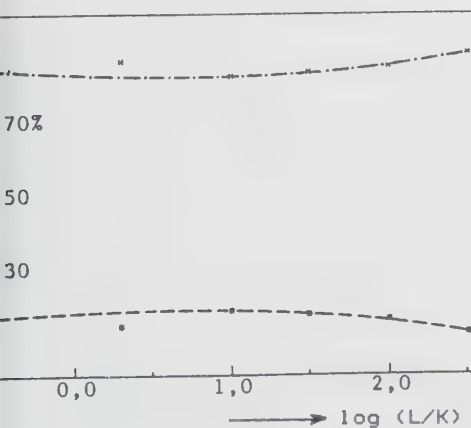
Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



Ligand: $\text{N}\emptyset_3$

Abbildung 44.3:

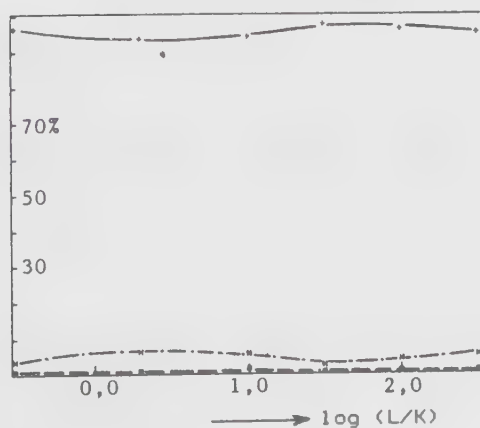
Σ Dimere und
Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

Abbildung 44.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



8.2.5.2. Triphenylarsin

Tabelle 23.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	0,00	0,937	47,3	52,7	20,6	79,4
2	0,30	0,975	51,4	48,6	4,8	95,2
3	0,80	0,920	28,8	71,2	12,1	87,9
4	1,30	0,842	23,8	76,2	21,1	78,9
5	1,60	0,622	30,1	69,9	43,3	56,7
6	1,80	0,579	22,2	77,8	33,2	66,8
7	2,00	0,508	29,8	70,2	58,6	41,5
8	2,30	0,500	21,2	78,8	70,6	29,4

Tabelle 23.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	0,00	89,1	1,1	1,2	7,6
2	0,30	95,2	0,1	0,1	4,6
3	0,80	85,7	0,5	1,2	12,6
4	1,30	74,5	1,3	4,1	20,1
5	1,60	49,7	6,6	15,2	28,5
6	1,80	44,1	4,1	14,4	37,4
7	2,00	39,7	10,5	24,8	25,0
8	2,30	40,0	9,0	33,4	17,6

Abbildung 45.1:

Umsatzkurve Monomeres

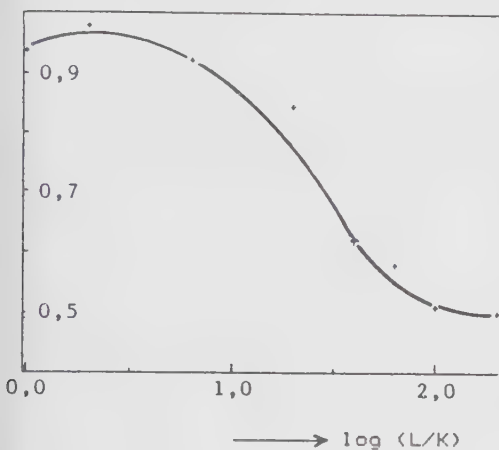
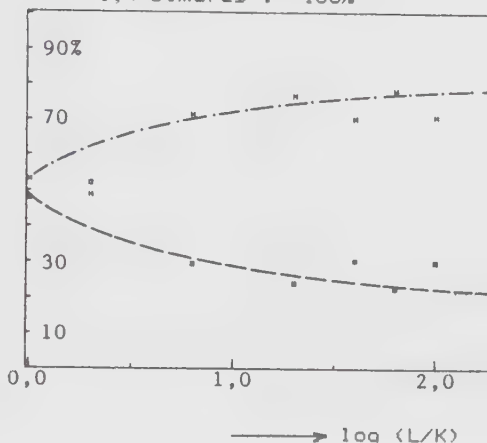


Abbildung 45.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: $\square$, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $\text{As}\emptyset_3$

Abbildung 45.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

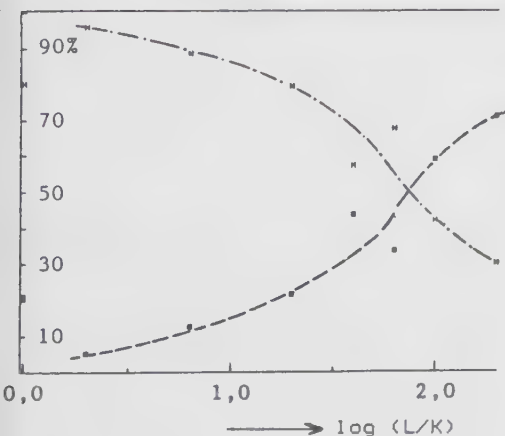
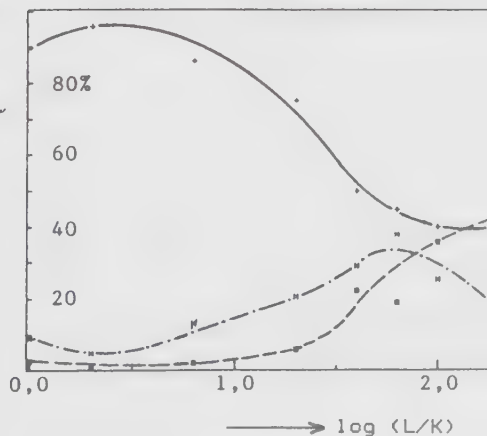


Abbildung 45.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: $\square$, - - -; Trimere: H, - · - · -)

8.2.5.3. Triphenylstibin

Tabelle 24.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-1,50	0,990	77,3	22,7	24,6	75,4
2	-0,30	0,972	79,2	20,8	22,5	77,5
3	0,60	0,928	80,1	19,9	12,9	87,1
4	1,30	0,928	74,4	25,6	54,7	45,3
5	1,80	0,951	81,4	18,6	67,0	33,0
6	2,30	0,966	86,8	13,2	93,4	6,6

Tabelle 24.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-1,50	98,2	0,3	0,1	1,4
2	-0,30	94,9	0,9	0,2	4,0
3	0,60	87,0	1,3	0,4	11,3
4	1,30	89,0	4,5	1,5	5,0
5	1,80	92,7	3,9	0,9	2,4
6	2,30	95,4	3,7	0,6	0,3

Abbildung 46.1:

Umsatzkurve Monomeres

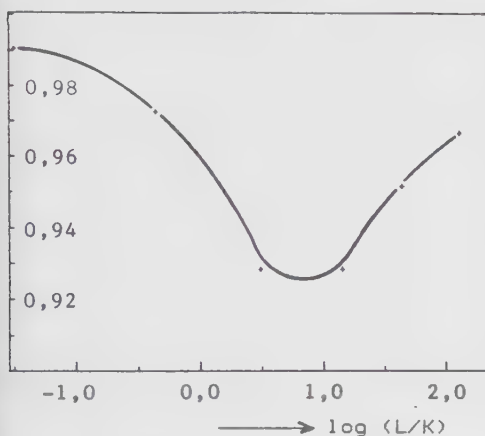
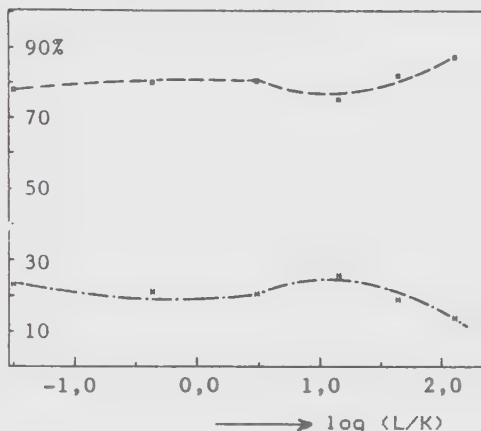


Abbildung 46.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $Sb\phi_3$

Abbildung 46.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

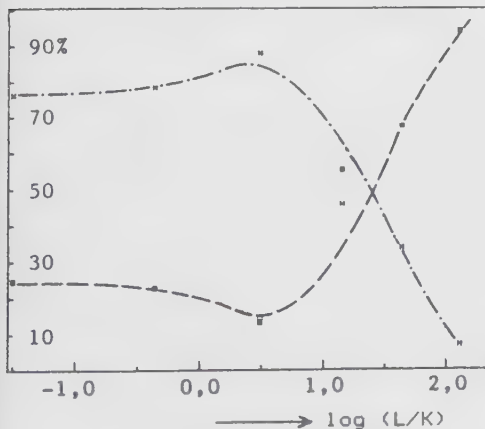
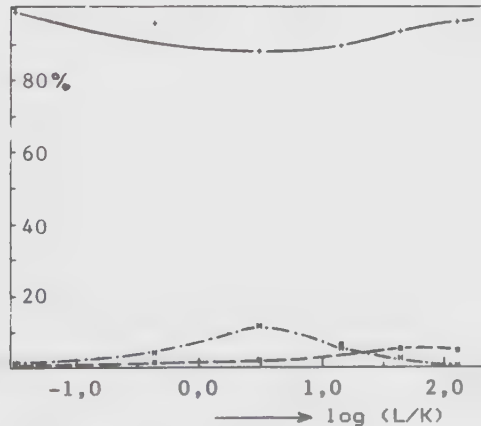


Abbildung 46.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

8.2.5.4. Triphenylphosphin

Tabelle 25.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	$-\infty$	0,971	2,6	97,4	86,8	13,2
2	-1,69	0,996	39,1	60,9	29,7	70,3
3	-1,00	0,932	19,9	80,1	100,0	0,0
4	-0,50	0,925	32,4	67,6	60,6	39,4
5	0,00	0,600	6,8	93,2	95,3	4,7
6	0,50	0,115	7,9	92,1	91,8	8,2
7	0,66	0,004	8,8	91,2	99,2	0,8
8	1,00	0,241	2,3	97,7	98,2	1,8
9	1,50	0,084	7,6	92,4	97,8	2,2
10	1,65	0,125	10,9	89,1	98,4	1,6
11	2,00	0,569	18,7	81,3	90,4	9,6

Tabelle 25.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	$-\infty$	95,9	0,1	3,5	0,5
2	-1,69	99,2	0,1	0,1	0,6
3	-1,00	91,0	1,8	7,2	0,0
4	-0,50	88,8	2,2	4,6	4,4
5	0,00	52,1	3,1	42,5	2,3
6	0,50	8,5	6,6	77,4	7,5
7	0,66	0,3	8,7	90,2	0,8
8	1,00	18,8	1,8	79,9	1,5
9	1,50	6,3	6,9	84,7	2,1
10	1,65	9,5	9,7	79,4	1,4
11	2,00	48,5	8,7	37,9	4,9

Abbildung 47.1:

Umsatzkurve Monomeres

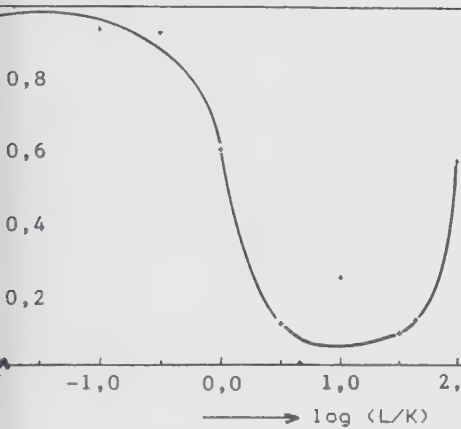
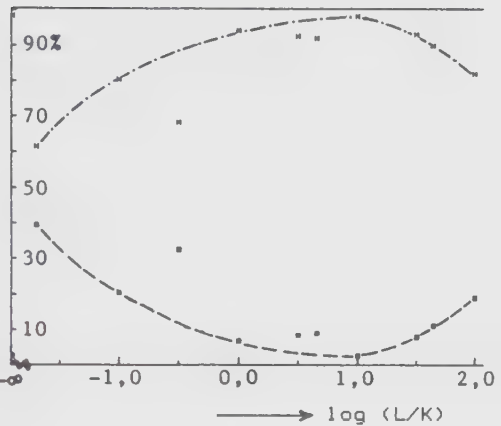


Abbildung 47.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $P\phi_3$

Abbildung 47.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

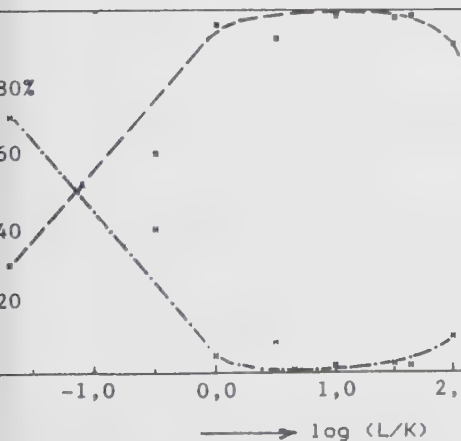
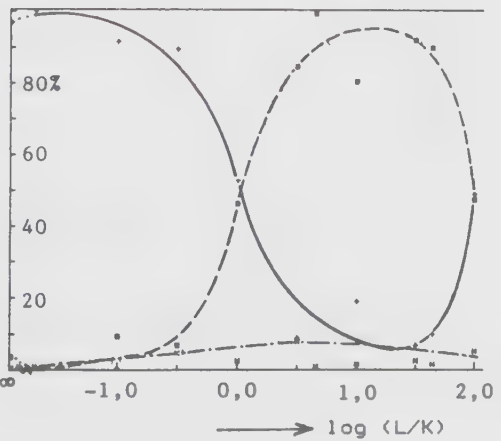


Abbildung 47.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

Triphenylamin scheint die Aktivität des Rh-Komplexes kaum zu beeinflussen, denn die Umsätze des Monomeren bleiben über den gesamten Bereich der Untersuchung sehr gering (Abb. 44.4). Der Abb. 44.2 ist jedoch zu entnehmen, daß eine Assoziation dieses Liganden eintritt, die bei hohem Ligandüberschuß zu einem Umschalten im Bereich der Dimeren führt, das aber nicht weiter gedeutet werden kann. Ebenso bleibt der Verlauf des Umsatzes des Monomeren nach Abb. 44.1 unklar, weil er mit den übrigen Darstellungen nicht in Einklang steht. Es ist aber generell bei diesen Darstellungen zu beachten, daß bei insgesamt geringfügigen Veränderungen sich für einzelne herausgegriffene Darstellungen Effekte ergeben können, die nicht real sind, sondern über die Art der ausgewählten Darstellung vorgetäuscht.

Das Bild, das sich mit Triphenylarsin ergibt, ist aussagekräftiger. Über eine erste Ligandassoziation ergibt sich ein aktives Katalysatorzentrum, das sich in einer Umsatzsteigerung (Abb. 45.1) zeigt, die dann mit höherer Assoziation abklingt (Abb. 45.4). Sehr bezeichnend für diesen Liganden scheint zu sein, daß von der ersten Assoziationsstufe sowohl die Dimeren, in etwas stärkerem Ausmaß aber noch die Trimeren profitieren. Eine zweite Assoziation führt dann zum Abschalten der Trimeren, während der Anteil der Dimeren noch weiter steigt und es im Bereich der untersuchten Ligandkonzentrationen für die Dimeren noch nicht zu einem Stopkomplex kommt, d.h., eine dritte Ligandassoziation sollte noch nicht eintreten.

Triphenylstibin gibt Steuerungskarten, die denen mit Triphenylamin sehr stark ähneln und die deshalb analog zu interpretieren sind. Dagegen ähneln sich die Katalysatorsysteme mit AsPh_3 und PPh_3 stärker.

Die sehr interessante Gruppierung NPh_3 und SbPh_3 einerseits sowie PPh_3 und AsPh_3 andererseits läßt sich bisher leider nicht eindeutig auf sterische oder elektronische Effekte zurückführen, weil die entsprechenden Daten dieser Liganden nur für PPh_3 und AsPh_3 bekannt sind. Es ist aber durchaus denkbar, daß beide Effekte eine Rolle spielen.

Im Vergleich zu AsPh_3 wird mit PPh_3 ein deutliches Umsatzoptimum für Rh-Ligand-Verhältnisse von 1:3 bis ca. 1:30 erreicht (Abb. 47.1), das nur bei sehr hohen Ligandkonzentrationen etwas zurückgeht. Nach Abb. 47.4 ist der Umsatz praktisch vollständig. Das gesamte Bild ist etwas komplexer als mit AsPh_3 . Es läßt sich versuchsweise wie

folgt deuten: Eine erste Assoziationsstufe führt zu mäßig aktiven Komplexen, die die Bildung der Dimeren und etwas auch der Trimeren schwach fördern. Eine zweite Assoziationsstufe gibt einen sehr aktiven Dimerisierungskatalysator; die Trimerenbildung bleibt weiterhin gering. Die dritte Assoziationsstufe ist wahrscheinlich aus sterischen Gründen nur schwach ausgeprägt; sie stoppt die Katalyse zu Dimeren und Trimeren.

Wichtiges Ergebnis für eine Nutzung dieser Katalyse ist, daß nur mit PPh_3 bei Verhältnissen $\text{Rh}:\text{PPh}_3$ von ca. 1:10 sehr selektiv die Dimeren des Methylbutinols entstehen. Trimere können mit keinem der Systeme in befriedigender Selektivität synthetisiert werden.

8.2.5.5. Diphenylcyclohexylphosphin

• Tabelle 26.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,46	0,966	31,5	68,5	21,3	78,7
2	-0,10	0,289	15,2	84,8	80,9	19,1
3	0,20	0,039	9,2	90,8	99,2	0,8
4	1,01	0,113	17,5	82,5	98,9	1,1
5	1,57	0,232	30,2	69,8	96,8	3,2

Tabelle 26.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,46	94,0	0,4	0,9	4,7
2	-0,10	21,9	9,6	53,6	14,9
3	0,20	2,9	8,9	87,4	0,8
4	1,01	8,5	15,8	74,7	1,0
5	1,57	16,5	24,4	56,4	2,7

Abbildung 48.1:

Umsatzkurve Monomeres

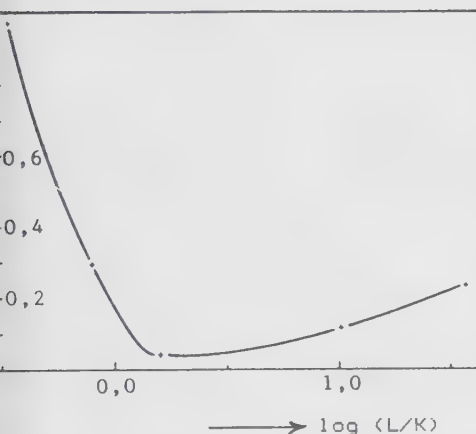
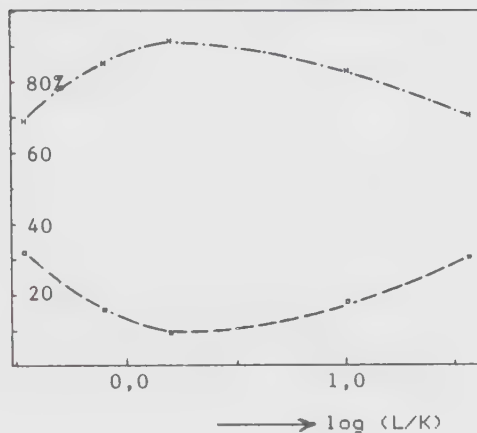


Abbildung 48.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $CyP\phi_2$

Abbildung 48.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

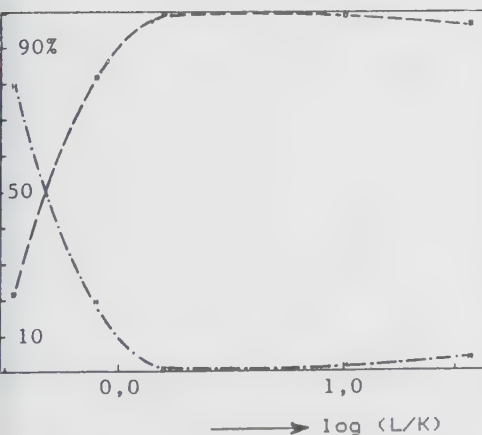
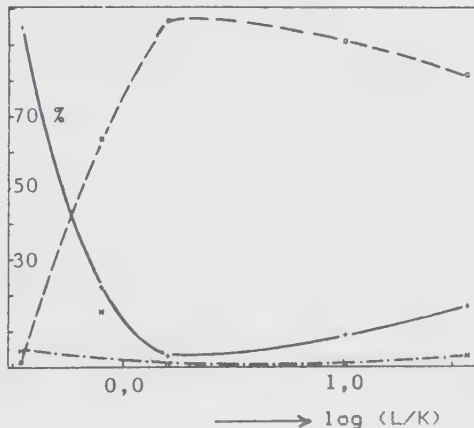


Abbildung 48.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

8.2.5.6. Phenyldicyclohexylphosphin

Tabelle 27.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,52	0,971	0,0	0,0	0,0	100,0
2	-0,15	0,911	15,5	84,5	42,4	57,6
3	0,21	0,880	25,7	74,3	63,7	36,3
4	0,60	0,872	36,1	63,9	82,1	17,9
5	1,01	0,913	42,0	58,0	100,0	0,0
6	1,33	0,958	74,1	25,9	100,0	0,0

Tabelle 27.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,52	94,3	0,0	0,0	5,7
2	-0,15	85,9	0,9	5,1	8,1
3	0,21	82,6	2,8	8,2	6,4
4	0,60	82,7	5,1	9,1	3,1
5	1,01	88,5	4,8	6,7	0,0
6	1,33	94,4	4,1	1,5	0,0

Abbildung 49.1:

Umsatzkurve Monomeres

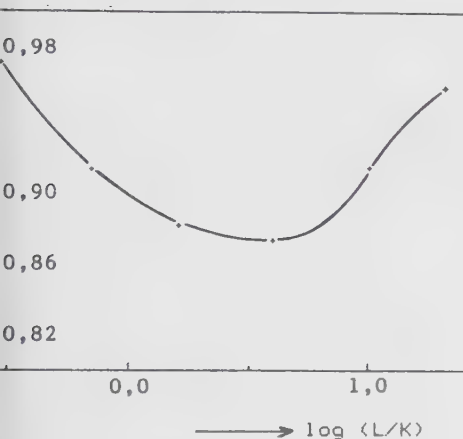
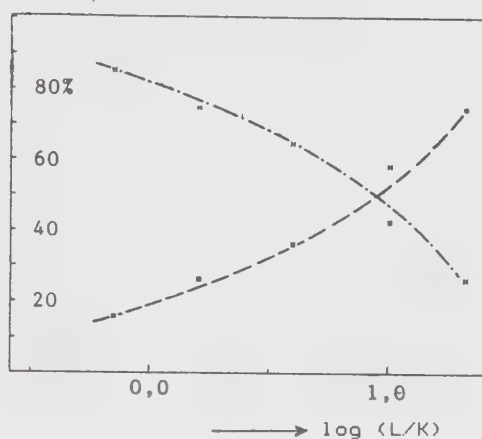


Abbildung 49.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, — —; 1,4-Dimeres: H, - · - ·)

Ligand: $Cy_2P\emptyset$

Abbildung 49.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

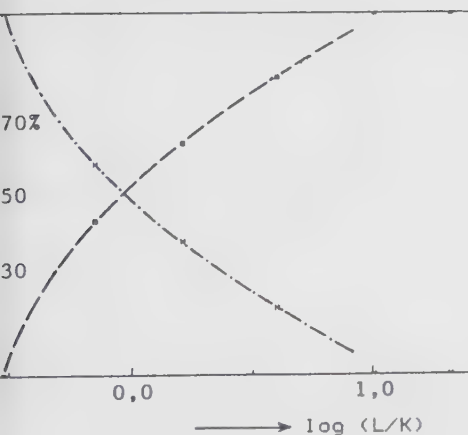
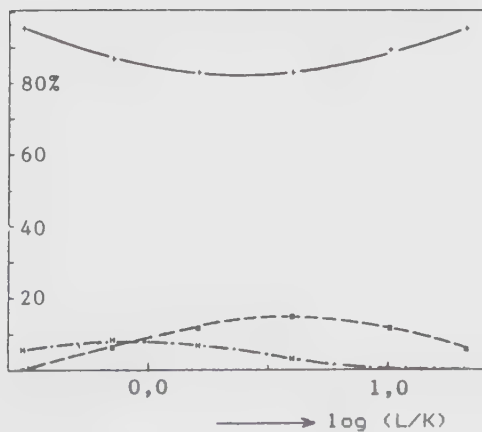


Abbildung 49.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, — —; Trimere: H, - · - ·)

8.2.5.7. Tricyclohexylphosphin

Tabelle 28.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,60	0,974	61,4	38,6	6,7	93,3
2	-0,20	0,977	60,5	39,5	33,6	66,4
3	0,30	0,981	62,0	38,0	65,4	34,6
4	0,81	0,987	63,2	36,8	100,0	0,0
5	1,10	0,998	73,3	26,7	100,0	0,0

Tabelle 28.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,60	95,0	0,2	0,1	4,7
2	-0,20	96,0	0,8	0,5	2,7
3	0,30	97,1	1,2	0,7	1,0
4	0,81	98,1	1,2	0,7	0,0
5	1,10	99,7	0,2	0,1	0,0

Abbildung 50.1:

Umsatzkurve Monomeres

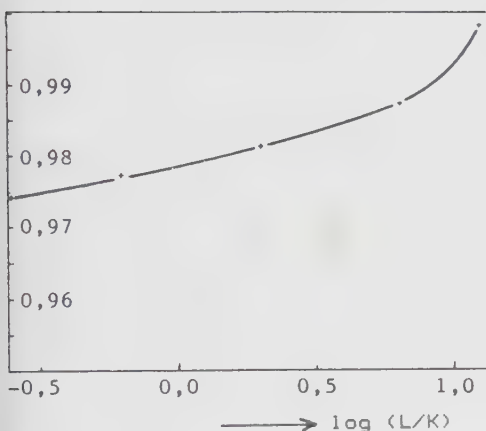
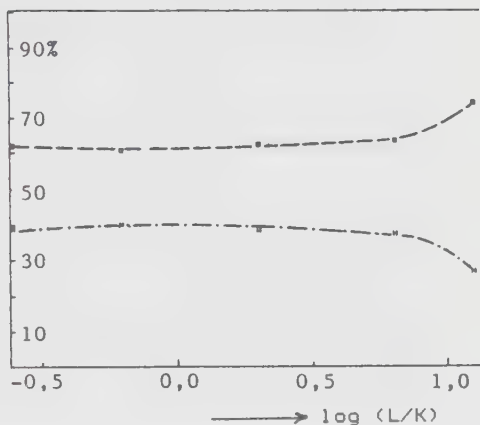


Abbildung 50.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: PCy₃

Abbildung 50.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

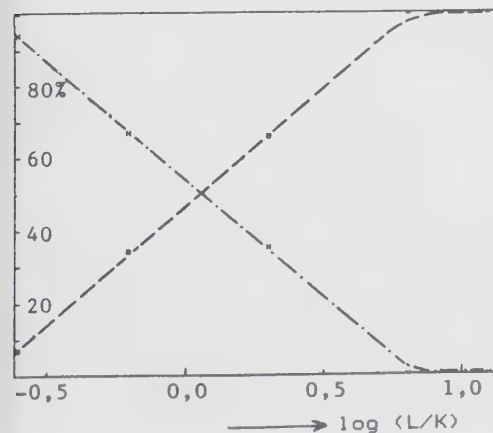
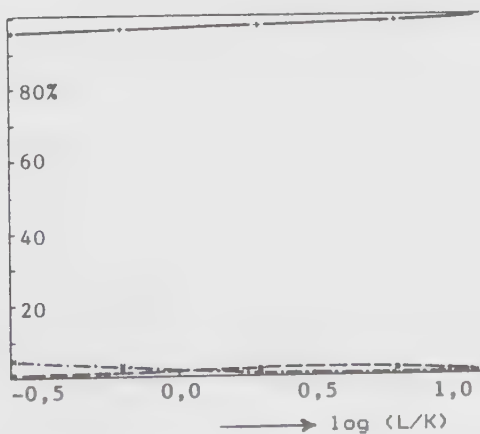


Abbildung 50.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

Mit steigenden Mengen Diphenylcyclohexylphosphin als Ligand verläuft die Reaktion in vieler Hinsicht ähnlich wie mit PPh_3 . Das Umsatzmaximum wird jedoch schon bei geringeren $[\text{Lig}]$ erreicht (s. Abb. 48.1). Das 1,4-Dimere bleibt trotz etwas gesteigener sterischer Ansprüche des Liganden Hauptprodukt bei den Dimeren. Mit dem Erreichen des Umsatzmaximums kehrt sich der Trend einer Bevorzugung des 1,4-Dimeren aber um. Der Gesamtverlauf der Abbildungen zu diesem Liganden ließe sich so deuten, daß der Rh-Komplex mit nur einem Liganden ein sehr breites Feld einnimmt, oder aber, daß auch Komplexe mit zwei Liganden noch dimerisierungsaktiv sind, wenn auch in einem etwas geringeren Ausmaß. Die Trimerenbildung ist bei allen $[\text{Lig}]$ gering, so daß es den Anschein hat, sie würden ligandunabhängig gebildet. Wahrscheinlicher ist aber, daß die Assoziationsstufen keine aktiven Trimerisierungskatalysatoren darstellen. Von daher hat auch der Umschlag von Abb. 48.3 keine Aussagekraft.

Das Erscheinungsbild der Steuerungskarten ändert sich gravierend beim Austausch eines zweiten Phenylsubstituenten durch den Cyclohexylrest. Mit Phenylidicyclohexylphosphin als Ligand geht der Umsatz des Monomeren bei allen $[\text{Lig}]$ generell stark zurück (s. Abb. 49.4), wobei ein schwaches Ausbeutemaximum durchlaufen wird, wie es Abb. 49.1 zeigt. Auffallend ist weiterhin, daß bei Ligand-Rh-Verhältnissen über 10:1 bei den Dimeren die Bildung des 2,4-Enins (s. Abb. 49.2) überwiegt. Diese Umschlagstelle bei $\log\left(\frac{[\text{L}]}{[\text{K}]}\right) = 1$ könnte über den erhöhten Platzbedarf der zwei Cyclohexylreste gegenüber zwei Phenylresten gedeutet werden, der dazu führt, daß das im Übergangszustand sterisch weniger anspruchsvolle Dimere bevorzugt wird.

Abb. 49.3 zeigt einen Umschaltvorgang Dimere/Trimere beim Verhältnis $[\text{L}]/[\text{Rh}] = 1$. Auch in Abb. 49.4 ist dieser Vorgang zu erkennen, so daß er für diesen Liganden als gesichert gelten kann. Die erste Assoziationsstufe des Liganden führt demnach zum Abschalten der Trimeren; ein Vorgang, der mit $\text{CyP}\phi_2$ und $\text{P}\phi_3$ nicht zu erkennen war, während sehr hohe Ligandkonzentrationen möglicherweise über die Bildung einer zweiten Assoziationsstufe zum Rückgang der Bildung der Dimeren führen. Diese Annahme steht in gewissem Widerspruch zu der Aussage bezüglich der Umschaltung der Dimeren nach Abb. 49.2.

Die Veränderungen zum Tricyclohexylphosphin hin sind noch einmal sehr auffällig und charakteristisch. Die Umsätze des Monomeren bleiben

gering; fast auf dem Niveau des ligandfreien Rh-Komplexes (s. Abb. 50.4). Bei fortschreitender Substitution der Phenylreste in PPh_3 durch Cyclohexylreste geht die aktivierende Wirkung der Liganden immer weiter zurück. Somit ist auch ein Umsatzmaximum nicht mehr zu erkennen (s. Abb. 50.1).

Bei den Dimeren wird das sterisch weniger anspruchsvolle 2,4-Dimere bei allen Rh-Ligand-Verhältnissen zum Hauptprodukt, und das Verhältnis der Dimeren ist bei allen $[\text{Lig}]$ konstant, 1,4- : 2,4-Dimeres $\sim 4:6$; s. Abb. 50.2.

Der in Abb. 50.3, aber auch in Abb. 50.4 gerade noch erkennbare Umschaltvorgang Dimere/Trimere deutet darauf hin, daß dieser Ligand im System noch eine erste Assoziationsstufe bildet, die aber sehr wenig aktiv ist und/oder nur in geringer Konzentration vorliegt. Beim Fehlen dieser Effekte müßte sonst geschlossen werden, daß der Ligand völlig inert ist.

Seine geringe Aktivität kann elektronisch (stark basisch) und/oder sterisch (großer Kegelwinkel) verursacht sein. Darüber sollte eine vergleichende Betrachtung aller Liganden Aufschluß geben.

8.2.5.8. Tri-p-tolylphosphin

Tabelle 29.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,48	0,972	49,6	50,4	24,3	75,7
2	0,00	0,588	10,5	89,5	89,1	10,9
3	0,50	0,403	8,1	91,9	94,6	5,4
4	1,01	0,207	5,9	94,1	99,7	0,3

Tabelle 29.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,48	95,0	0,6	0,6	3,8
2	0,00	50,3	4,6	39,7	5,4
3	0,50	32,8	5,1	58,4	3,6
4	1,01	16,1	4,9	78,7	0,3

Abbildung 51.1:

Umsatzkurve Monomeres

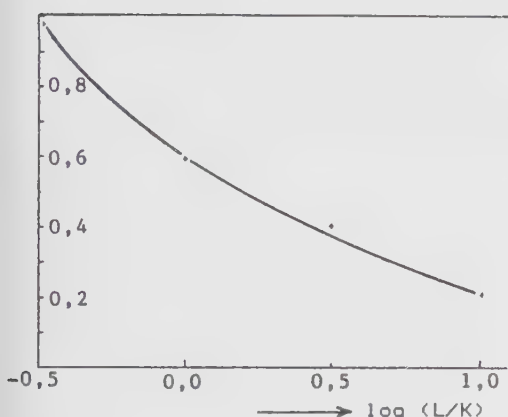
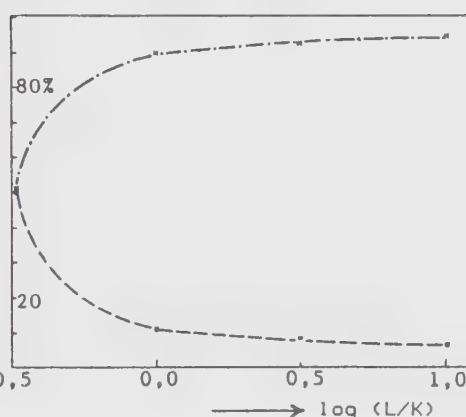


Abbildung 51.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: P(p-tolyl)₃

Abbildung 51.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

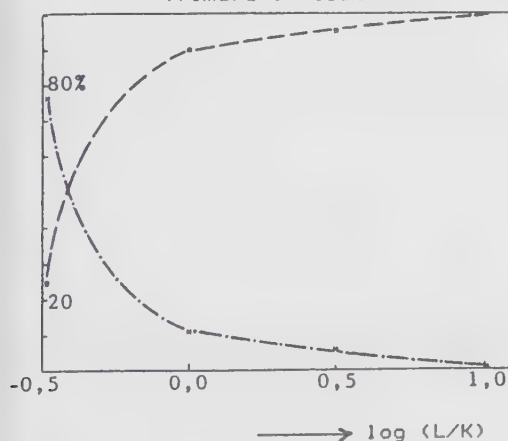
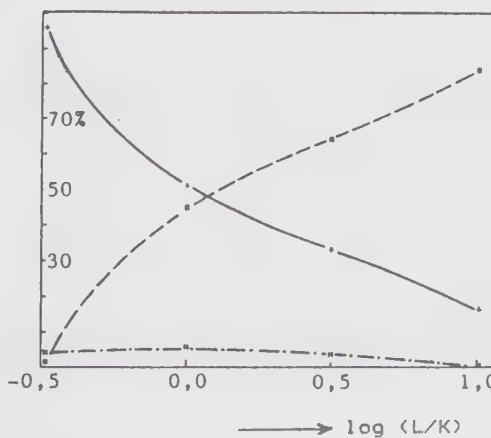


Abbildung 51.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

8.2.5.9. Tri-p-chlorphenylphosphin

Tabelle 30.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	$-\infty$	0,979	72,2	27,8	19,8	80,2
2	-0,50	0,986	52,3	47,7	39,1	60,9
3	-0,25	0,888	14,8	85,2	75,7	24,3
4	0,00	0,686	5,4	94,6	91,5	8,5
5	0,51	0,201	5,7	94,3	99,5	0,5
6	1,00	0,551	3,3	96,7	99,2	0,8
7	2,00	0,681	3,3	96,7	96,5	3,5

Tabelle 30.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	$-\infty$	96,1	0,6	0,2	3,1
2	-0,50	97,5	0,5	0,5	1,5
3	-0,25	84,3	1,8	10,1	3,8
4	0,00	61,0	1,9	33,8	3,3
5	0,51	15,6	4,8	79,2	0,4
6	1,00	47,4	1,7	50,5	0,4
7	2,00	60,8	1,2	36,6	1,4

Abbildung 52.1:

Umsatzkurve Monomeres

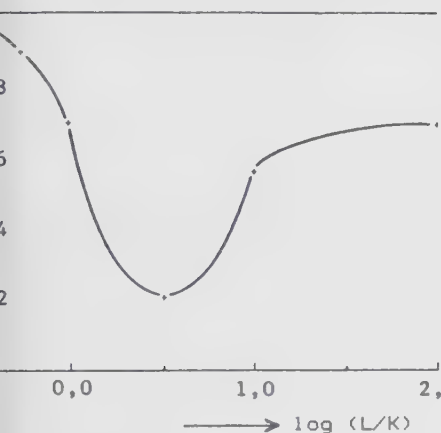
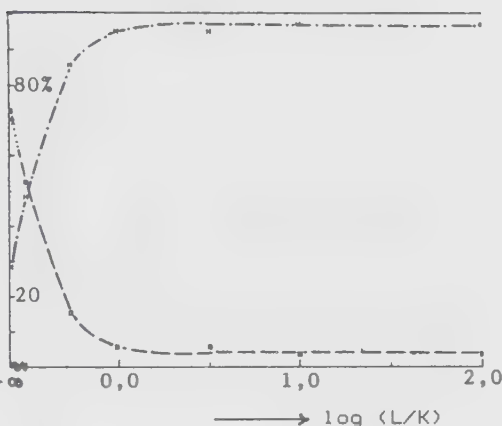


Abbildung 52.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $P(p\text{-Cl-}\phi)_3$

Abbildung 52.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

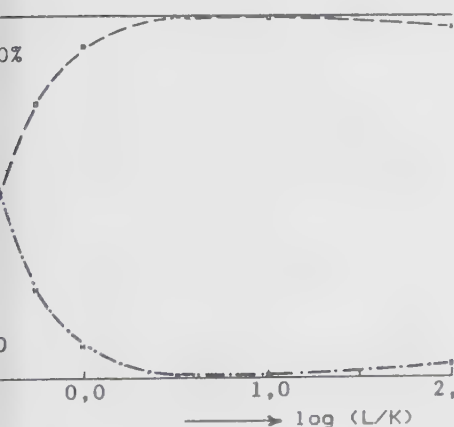
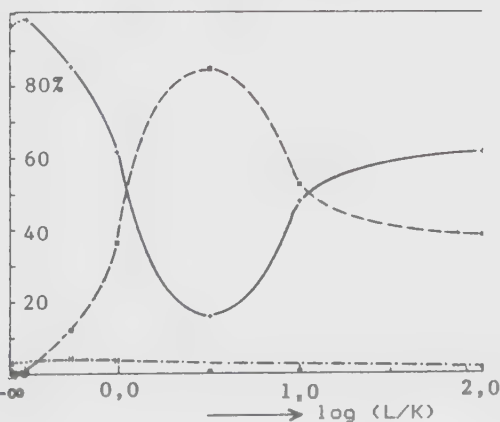


Abbildung 52.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

Die Ligandsteuerungskarten des Tri-p-tolylphosphins sind denen des PPh_3 ähnlich, unterscheiden sich jedoch charakteristisch dadurch, daß der Gesamtumsatz langsamer ansteigt (s. Abb. 51.4). Zurückgeführt werden muß dies auf den elektronischen Effekt der drei Methylgruppen in para-Stellung.

Der Effekt eines breiten Maximums mit hohen Umsätzen bei Verhältnissen $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ um 10:1 findet sich in ähnlicher Form bei Tri-p-chlorphenylphosphin wieder. Es zeigt ein ausgeprägtes schmales Umsatzmaximum bei $[\text{Rh}]/[\text{Lig}] \sim 1:3$ (s. Abb. 52.1); Der Gesamtumsatz erreicht jedoch nicht den mit PPh_3 (s. Abb. 52.4).

Diese drei Triphenylphosphine demonstrieren sehr klar den elektronischen Effekt der Liganden, die gleiche sterische Ansprüche stellen. PPh_3 stellt dabei das Optimum dar. Mit den Liganden $(\text{p-Tolyl})\text{P}\emptyset_2$ bzw. $(\text{p-Cl}\emptyset)\text{P}\emptyset_2$ könnte das Optimum noch näher eingegrenzt werden, aber es ist kaum zu erwarten, daß nicht doch das $\text{P}\emptyset_3$ den elektronisch optimalen Liganden in diesem Katalysatorsystem für die Dimerisierung des Methylbutinols darstellt.

8.2.5.10. Tri-o-tolylphosphin

Tabelle 31.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	0,01	0,999	3,3	96,7	100,0	0,0
2	0,35	0,992	48,3	51,7	7,1	92,9
3	0,72	0,984	81,3	18,7	11,4	88,6
4	1,11	0,988	92,4	7,6	18,5	81,5
5	1,40	0,989	93,6	6,4	24,3	75,7

Tabelle 31.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	0,01	99,9	0,0	0,1	0,0
2	0,35	98,6	0,1	0,1	1,3
3	0,72	97,2	0,3	0,1	2,5
4	1,11	97,9	0,4	0,1	1,7
5	1,40	98,1	0,4	0,1	1,4

Abbildung 53.1:

Umsatzkurve Monomeres

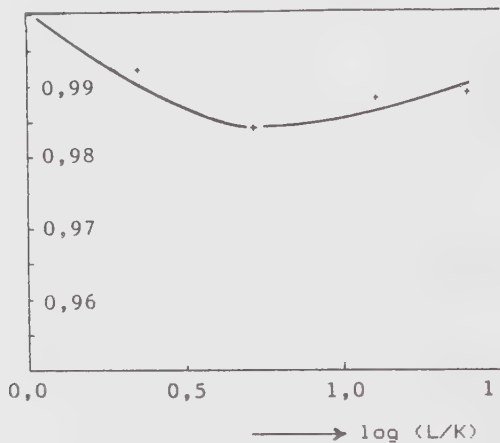
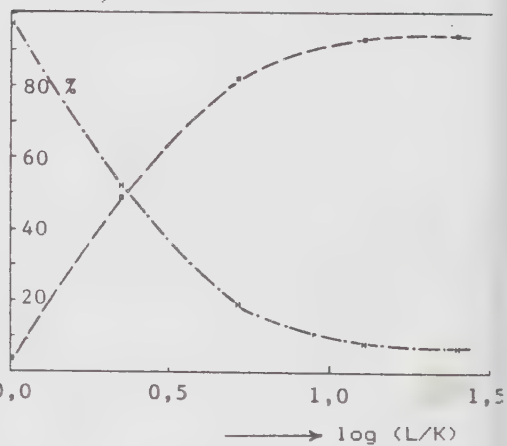


Abbildung 53.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $P(o\text{-tolyl})_3$

Abbildung 53.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

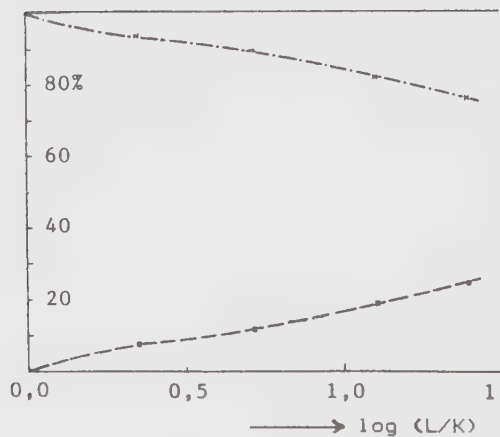
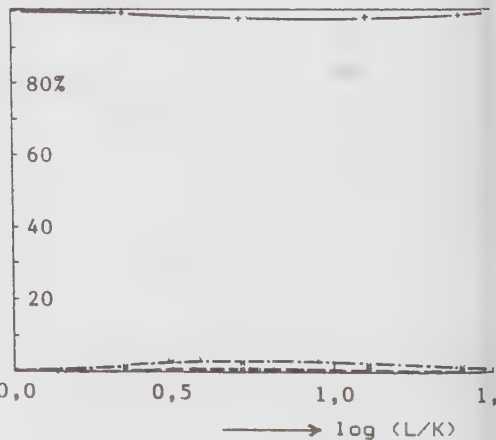


Abbildung 53.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

8.2.5.11. Tri-o-methoxyphenylphosphin

Tabelle 32.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	$-\infty$	0,952	76,2	23,8	5,6	94,4
2	-0,49	0,782	88,6	11,4	5,0	95,0
3	-0,25	0,836	85,2	14,8	4,0	96,0
4	0,21	0,703	91,4	8,6	2,3	97,7
5	0,70	0,833	94,9	5,1	2,7	96,3
6	1,16	0,909	90,4	9,6	4,3	95,7

Tabelle 32.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	$-\infty$	90,9	0,4	0,1	8,6
2	-0,49	90,5	0,4	0,1	9,0
3	-0,25	72,1	0,9	0,2	26,8
4	0,21	54,4	1,0	0,1	44,5
5	0,70	71,5	0,8	0,1	27,7
6	1,16	83,5	0,6	0,1	15,8

Abbildung 54.1:

Umsatzkurve Monomeres

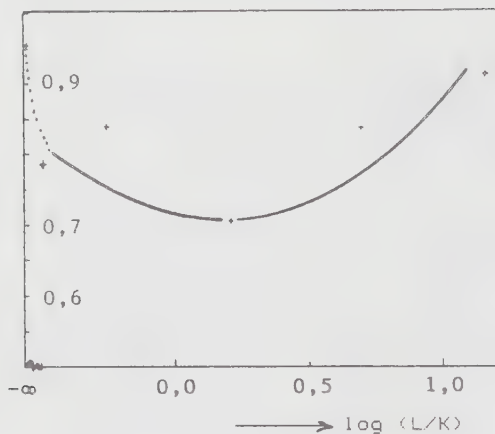
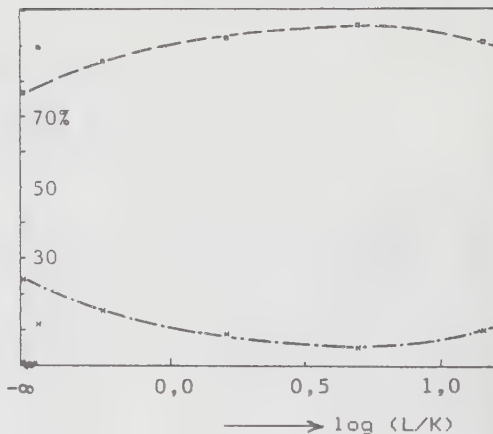


Abbildung 54.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $P(o-OCH_3-\emptyset)_3$

Abbildung 54.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

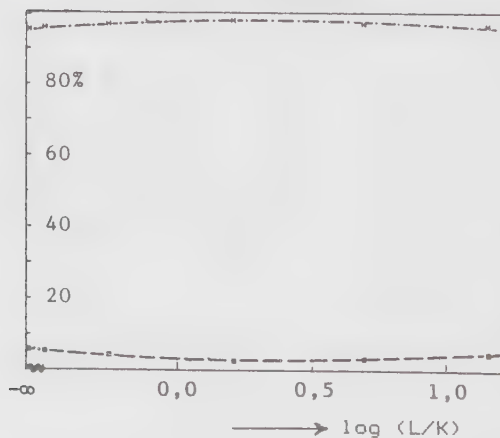
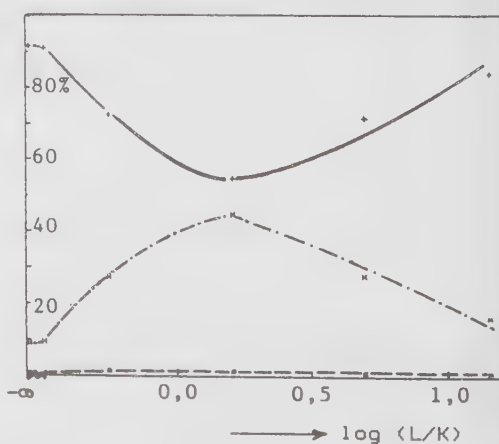


Abbildung 54.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

Die gegenüber dem PPh_3 und den p-substituierten Phenylphosphinen stark erhöhten sterischen Ansprüche haben beim Tri-o-tolylphosphin einen ganz wesentlich verringerten Gesamtumsatz zur Folge (s. Abb. 53.1 und 53.4). Die Teilsteuerskizzen 53.2 und 53.3 zeigen aber auch, daß in geringem Ausmaß eine erste Assoziationsstufe auftritt, die zu Umsteuerungen im Bereich der Dimeren führt und zwar im gleichen Sinne wie beim sterisch anspruchsvolleren Tribenzylphosphin unter Bevorzugung des 2,4-Dimeren.

Bei steigenden Ligandkonzentrationen wird das 2,4-Dimere bei den Dimeren zum Hauptprodukt (s. Abb. 53.2), ansonsten sind nun die Trimeren bei allen Ligandkonzentrationen in der Produktpalette stärker vertreten als die Dimeren (s. Abb. 53.3).

Sehr aufschlußreich sind dennoch die Auswirkungen des zweiten o-substituierten Triphenylphosphins, des Tri-o-methoxyphenylphosphins. Im Einklang mit dem postulierten sterischen Effekt wird auch bei diesem Liganden das 2,4-Dimere stets bevorzugt gebildet (s. Abb. 54.2), wobei aber der Umsatz zu den Dimeren sehr gering bleibt. Eine Umsatzsteigerung mit einem Maximum bei $[L] : [K] \sim 1:1,6$ führt praktisch ausschließlich zur Bildung von Trimeren. Damit stellt dieser Ligand unter den Triarylphosphinen das aktivste und selektivste System zur Trimerisierung des Methylbutinols dar.

8.2.5.12. Tribenzylphosphin

Tabelle 33.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,45	0,947	69,1	30,9	47,0	53,0
2	0,20	0,845	53,4	46,6	92,7	7,3
3	1,02	0,095	66,6	33,4	96,9	3,1
4	1,58	0,034	83,6	16,4	93,8	6,2

Tabelle 33.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,45	91,5	2,8	1,8	4,5
2	0,20	79,7	10,0	8,8	1,5
3	1,02	7,1	60,0	30,0	2,9
4	1,58	2,5	76,5	15,0	6,0

Abbildung 55.1:

Umsatzkurve Monomeres

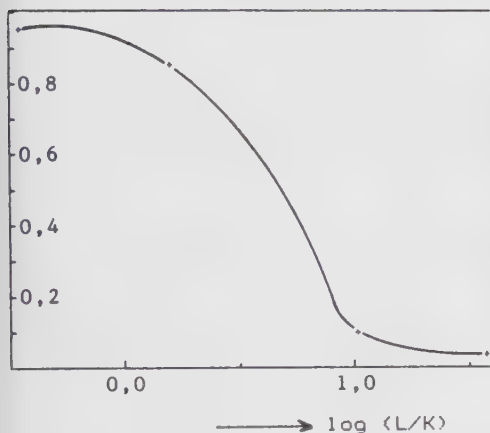
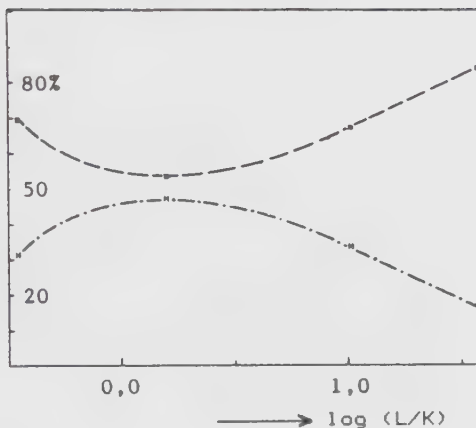


Abbildung 55.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $P(CH_2-\emptyset)_3$

Abbildung 55.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

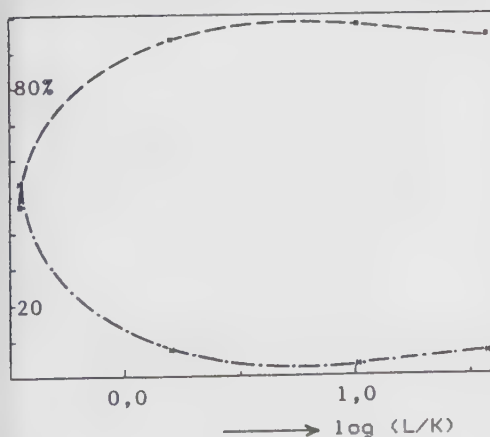
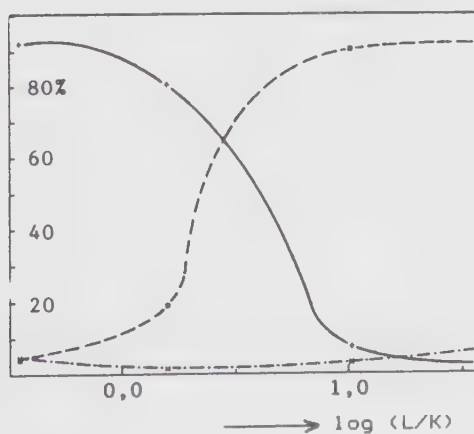


Abbildung 55.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

8.2.5.13. Tri-n-butylphosphin

Tabelle 34.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-0,71	0,993	0,0	100,0	26,1	73,9
2	-0,30	0,690	10,1	89,9	96,5	3,5
3	0,16	0,205	13,6	86,4	99,1	0,9
4	0,44	0,004	13,5	86,5	100,0	0,0
5	1,12	0,050	10,3	89,7	100,0	0,0

Tabelle 34.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-0,71	98,7	0,0	0,3	1,0
2	-0,30	61,2	3,8	33,7	1,4
3	0,16	15,9	11,3	72,0	0,8
4	0,44	0,3	13,5	86,2	0,0
5	1,12	3,7	9,9	86,4	0,0

Abbildung 56.1:

Umsatzkurve Monomeres

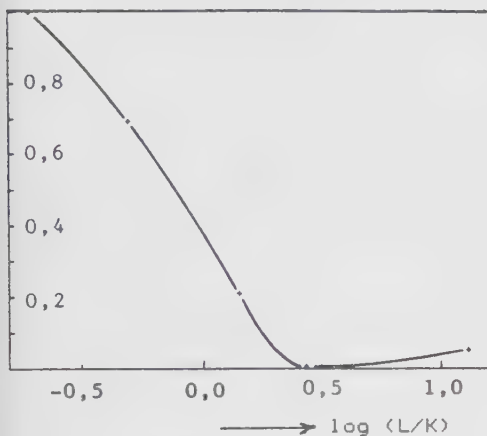
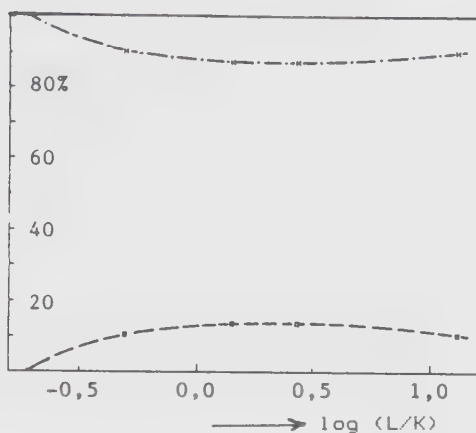


Abbildung 56.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, ·····)

Ligand: P(n-butyl)₃

Abbildung 56.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

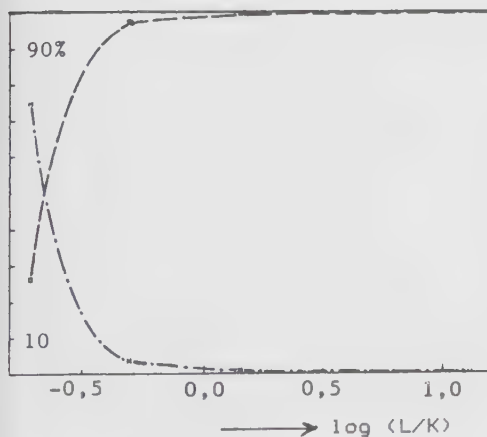
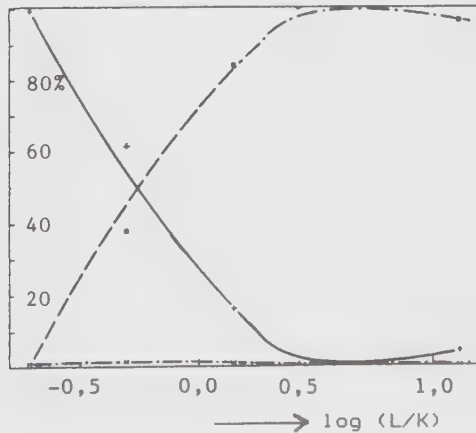


Abbildung 56.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, ·····)

Die Einschlebung dreier Methylengruppen in Bezug auf Triphenylphosphin hat erhöhte sterische Ansprüche zur Folge, so daß die Reaktion mit Tribenzylphosphin als Ligand bei allen Rh-Ligand-Verhältnissen zum 2,4-Dimeren als Hauptprodukt führt (s. Abb. 55.2). Der sterische Effekt zeigt sich auch bei der zu höheren Ligandanteilen verschobenen Umschlagstelle Monomeres/Dimere (s. Abb. 55.4), und ungefähr gleichlaufend mit einer Aktivierung durch die erste Assoziationsstufe steigt auch der Anteil des 2,4-Dimeren.

Die Ligandsteuerungskarten mit Tri-n-butylphosphin ähneln am meisten denen mit Diphenylcyclohexylphosphin. Der Umsatz ist ab einem Rh-Ligand-Verhältnis von 1:3 praktisch vollständig (s. Abb. 56.4), und auf Grund der geringen sterischen Ansprüche des Liganden entsteht hauptsächlich 1,4-Dimeres (s. Abb. 56.2). Mit Bu_3P wird eine sehr aktive erste Assoziationsstufe gebildet. Eine zweite Assoziation in Richtung auf einen Stopkomplex deutet sich bei höheren Ligandanteilen an.

8.2.5.14. Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit

Tabelle 35.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
 meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
 $[M]_0 := 1$

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	$-\infty$	0,937	21,1	78,9	6,8	93,2
2	-0,63	0,988	23,5	76,5	29,7	70,3
3	-0,52	0,962	67,6	32,4	7,5	92,5
4	0,17	0,994	0,0	0,0	0,0	100,0
5	0,20	0,964	23,6	76,4	6,4	93,6
6	0,58	0,987	93,3	6,7	37,2	62,8
7	0,80	0,915	95,5	4,5	57,6	42,4
8	1,20	0,894	99,9	0,1	96,1	3,9

Tabelle 35.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	$-\infty$	88,4	0,2	0,6	10,8
2	-0,63	97,8	0,2	0,5	1,5
3	-0,52	92,9	0,4	0,2	6,5
4	0,17	98,9	0,0	0,0	1,1
5	0,20	93,3	0,1	0,3	6,3
6	0,58	97,7	0,8	0,1	1,4
7	0,80	87,2	7,1	0,3	5,4
8	1,20	86,0	13,4	0,1	0,5

Abbildung 57.1:
Umsatzkurve Monomeres

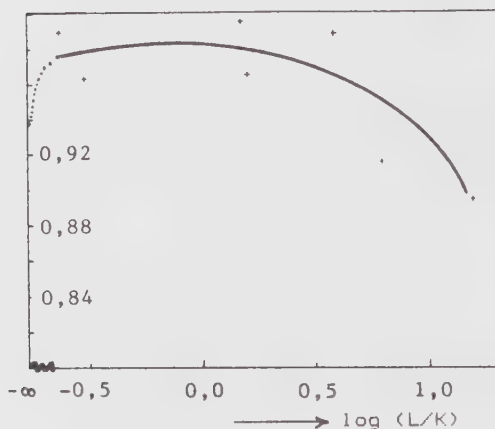
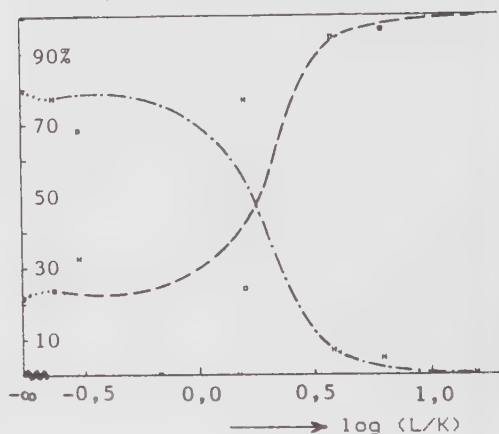


Abbildung 57.2:
 Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - ·)

Ligand: $P(2,6-Me_2O-)_3$

Abbildung 57.3:
 Σ Dimere und
Trimere := 100%

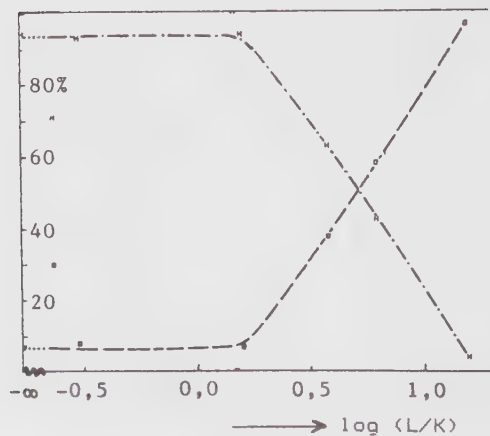
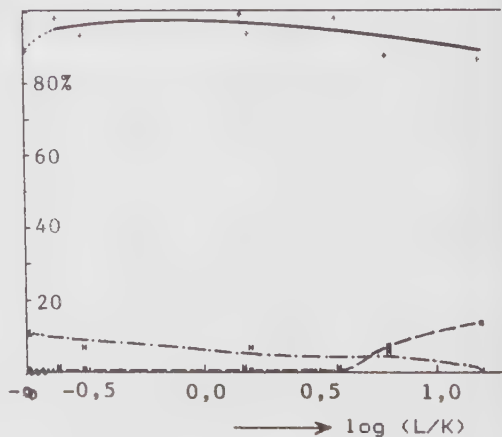


Abbildung 57.4:
 Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - ·)

8.2.5.15. 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo [2,2,2] -octan

Tabelle 36.1:

Restmono- Summe des 1,4-Dimeren Summe der Dimeren
meres und 2,4-Dimeren := 100% und Trimeren := 100%
[M]₀ := 1

Nr.	log (L/K)	Monome- res	2,4-Di- meres	1,4-Di- meres	Dimere	Trimere
1	-∞	0,980	89,2	10,8	100,0	0,0
2	-0,41	0,989	87,7	12,3	23,3	76,7
3	0,24	0,981	79,7	20,3	27,1	72,9
4	0,80	0,945	82,9	17,1	46,9	53,1
5	1,33	0,911	81,4	18,6	100,0	0,0
6	1,50	0,947	64,5	35,5	93,7	6,3

Tabelle 36.2:

Summe des Monomeren, der Dimeren und Trimeren := 100%

Nr.	log(L/K)	Monomeres	2,4-Dimeres	1,4-Dimeres	Trimere
1	-∞	97,3	2,4	0,3	0,0
2	-0,41	98,0	0,4	0,1	1,5
3	0,24	96,6	0,7	0,2	2,5
4	0,80	91,3	3,4	0,7	4,6
5	1,33	88,3	9,5	2,2	0,0
6	1,50	92,8	4,3	2,4	0,5

Abbildung 58.1:

Umsatzkurve Monomeres

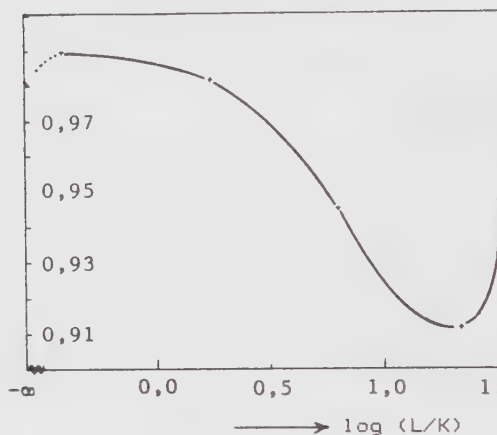
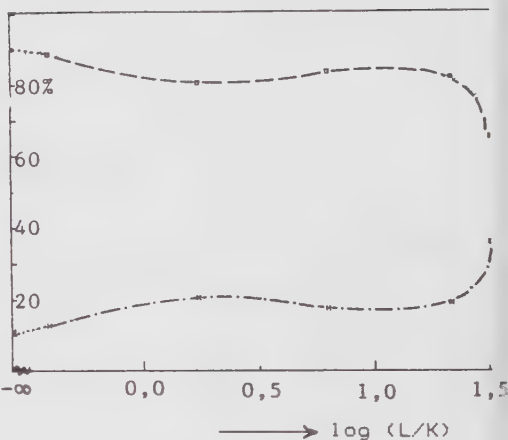


Abbildung 58.2:

Σ 2,4-Dimeres und
1,4-Dimeres := 100%



(Monomeres: +, —; 2,4-Dimeres: □, - - -; 1,4-Dimeres: H, - · - · -)

Ligand: $P(-O-CH_2-)_3C-Et$

Abbildung 58.3:

Σ Dimere und
Trimere := 100%

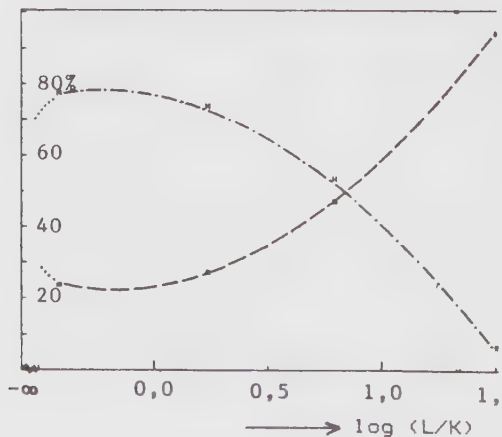
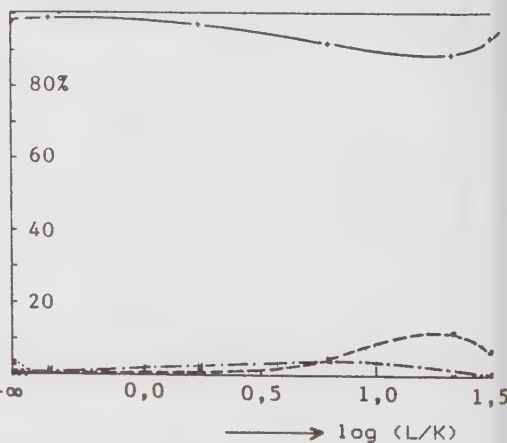


Abbildung 58.4:

Σ Monomeres, Dimere
und Trimere := 100%



(Monomeres: +, —; Dimere: □, - - -; Trimere: H, - · - · -)

Die Einschlebung eines Sauerstoffatoms zwischen P-Atom und Phenylrest bewirkt beim Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit eine Verringerung der sterischen Ansprüche, aber auch veränderte elektronische Bedingungen. Der starke Rückgang des Gesamtumsatzes könnte von beiden Effekten verursacht sein. Insgesamt bleibt das Bild der Steuerungskarten mit diesem Liganden recht unübersichtlich, was auch an den erhöhten Meßfehlern bei geringen Umsätzen liegen kann. So erfolgt ein Umschlag bei den Dimeren, wie er für sterisch anspruchsvolle Liganden typisch ist, bei $\log \left(\frac{[L]}{[K]} \right) = 0,3$ und ein Umschlag der Dimeren/Trimeren bei $\log \left(\frac{[L]}{[K]} \right) = 0,7$. Es erscheint wahrscheinlicher, daß der Umschlag bei 0,3 einer ersten Assoziationsstufe des Liganden entspricht, der zu einer leichten Aktivitätserhöhung des Systems führt.

Äthyltrioxaphosphabicyclooctan gibt nur ein schwach aktives Katalysatorsystem, so daß deshalb die Aussagen wenig sicher sind. Nach dem Bild der Ligandsteuerungskarten verhält es sich wie ein Ligand mit gehobenen sterischen Ansprüchen. Erst bei relativ hohen Ligandkonzentrationen entstehen mehr Dimere als Trimere (s. Abb. 58.3). Dabei wird das Verhältnis der Dimeren von diesem Umschlag nicht beeinflußt. Erst bei sehr hohen Ligandkonzentrationen wird ein Stopkomplex gebildet, und im Zusammenhang damit wendet sich auch das Verhältnis der Dimeren.

8.2.6. Gesamtbetrachtung der Ergebnisse

Die verschiedenen Liganden zeigen in Hinblick sowohl auf den Gesamtumsatz als auch auf die Produktverteilung recht unterschiedliche Steuerungseigenschaften.

Der Gesamtumsatz hat bei den Triphenylverbindungen der 5.Hauptgruppe ein ausgeprägtes Maximum beim Phosphor, so daß auch von daher die Untersuchung weiterer Phosphorliganden am aussichtsreichsten ist. Da die sterischen Anforderungen dieser Liganden nicht sehr ausgeprägt differieren, muß das unterschiedlich aktivierende Verhalten elektronisch bedingt sein.

Bei den Phosphorliganden lassen sich Untergruppen zusammenstellen, die in sich recht ähnlich sind und gegeneinander deutlicher abweichen. So ist erkennbar, daß bei sterisch anspruchsvollen Liganden wie z.B. ortho-substituierten Arylphosphinen und -phosphiten die Bildung von Trimeren generell gegenüber der von Dimeren bevorzugt ist, und bei den Dimeren überwiegt das 2,4-Dimere gegenüber dem 1,4-Dimeren. In der Reihe Triphenyl-, Diphenylcyclohexyl-, Phenyl-dicyclohexyl- und Tricyclohexylphosphin korrelieren die Kegelöffnungswinkel dieser Liganden und auch ihre elektronischen Kenn-
daten (s. Tab. 37) mit der Gesamtausbeute ($r^2 = 0,81$ bzw. $0,86$) und besonders mit dem Mengenverhältnis Dimere/Trimere ($r^2 = 0,95$ bzw. $0,94$).

Im folgenden Kapitel wird die Frage von Zusammenhängen der Reaktionsparameter mit anderen Größen eingehender untersucht.

8.2.7. Der Zusammenhang der Reaktionsparameter mit Molekülparametern der Liganden

8.2.7.1. Allgemeines

Für eine verallgemeinernde Betrachtung und Deutung von Reaktionsabläufen ist es von besonderem Interesse, bestimmte Reaktionsparameter wie z.B. Reaktionsgeschwindigkeiten, Umsätze oder Produktverteilungen mit Moleküleigenschaften von Substrat- oder Ligandspezies zu korrelieren, wobei sterische und elektronische Effekte zu berücksichtigen sind.

Aufgrund des Fehlens gewisser Voraussetzungen ist die Anwendung des Struktur-Reaktivitätskonzeptes (Hammet-Taft-Konzept) der organischen Chemie in Form "Linearer freier Energiebeziehungen" (LFE) in der metallorganischen Chemie nicht möglich. In diesem Konzept sind Energiegrößen pK-Werten oder Geschwindigkeitskonstanten proportional. Es lassen sich jedoch in der Metallorganik ähnliche Parameter angeben, die Energiegrößen proportional sind.

a) Der elektronische Parameter χ

Die Carbonyl-Streckschwingung reagiert in Metallkomplexen sehr empfindlich auf elektronische Veränderungen am Zentralmetall. So wirkt sich ein elektronischer Effekt eines hinzukommenden Liganden über das Metall auf das Donor-Akzeptor-Bindungsverhalten einer CO-Gruppe aus. Die CO-Streckschwingung kann als Meßsonde für die Veränderungen gelten. TOLMAN⁵⁹⁾ definierte den elektronischen Parameter von P-Liganden über die Differenz zweier Wellenzahlen der symmetrischen (A_1)-Carbonyl-Streckschwingungen entsprechender LNi(CO)_3 -Komplexe:

$$\chi = \nu_i(\text{CO})(A_1) - \nu_0(\text{CO})(A_1) \quad (1)$$

Als relativer Nullpunkt ν_0 wurde dabei die entsprechende Carbonylbande des t-Butylphosphinkomplexes $\text{Ni(CO)}_3\text{P(t-Bu)}_3$ bei $2056,1 \text{ cm}^{-1}$ gewählt⁵⁶⁾.

Der ν -Wert für ein bestimmtes Phosphin $\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ läßt sich experimentell bestimmen oder auch nach Formel (2) berechnen,

$$\nu(\text{CO}) = 2056,1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \quad [\text{cm}^{-1}], \quad (2)$$

weil sich die Substituenteninkremente χ_i in der Regel additiv verhalten. Viele dieser Inkremente wurden kürzlich erneut bestimmt⁵⁸⁾.

Dabei wurde festgestellt, daß die Additivitätsregel nach Gleichung (2) nur dann gut erfüllt ist, wenn alle Reste am Phosphor Alkylgruppen sind.

b) Der sterische Parameter ϑ

Dem sterischen Parameter der organischen Chemie entspricht der ebenfalls zuerst von TOLMAN ⁵⁷⁾ bestimmte Kegelöffnungswinkel ϑ ("cone angle") der Kalottenmodelle entsprechender P-Liganden. Auch der Ermittlung von Kegelöffnungswinkeln gemischter Phosphine (z.B. $PX_1X_2X_3$) wird eine Formel zugrunde gelegt, die von einer Additivität der Einzelbeiträge ausgeht.

Ob auftretende Phänomene in Bezug auf Reaktivität und Reaktionsverlauf mit diesen beiden Faktoren quantitativ hinreichend erklärbar sind, kann nur durch einen größeren Rechenaufwand geklärt werden, denn anstelle von LFE-Beziehungen sind komplexe korrelative Zusammenhänge zu erwarten ⁵⁵⁾.

Unter der Annahme der Additivität der beiden Ligandeneinflüsse werden die Datensätze mit Hilfe einer nichtlinearen, zweiparametrigen Regressionsanalyse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate entsprechend folgendem Polynomansatz ausgewertet:

$$y_{m,n}(\vartheta, v) = f^m(\vartheta) + g^n(v) + a_0 \quad (3)$$

$$\text{mit } f^m(\vartheta) = a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_m x^m \quad (0 \leq m \leq 5) \quad (4)$$

$$\text{und } g^n(v) = a_{m+1} z + a_{m+2} z^2 + \dots + a_{m+n} z^n \quad (0 \leq n \leq 5) \quad (5)$$

Alle nachfolgenden Größen werden für sämtliche Kombinationen der Potenzen von x und z von null bis fünf berechnet und anschließend in Matrizen zusammengefaßt.

Die Matrix der nichtlinearen Bestimmtheitsmaße B_{n1}

Zur Bestimmung des besten Polynomansatzes werden die nichtlinearen Bestimmtheitsmaße B_{n1} nach der Formel

$$B_{n1} = 1 - \left[\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{\sum y^2 - (\sum y)^2/n} \right] \quad (6)$$

berechnet. Dabei bedeuten y die aus den Abbildungen abgelesenen Reaktionsparameter und $\hat{y}$ die nach den Gleichungen (3) - (5) errechneten Funktionswerte. Die Approximation der berechneten an die gemessenen Werte ist umso besser, je näher B_{n1} bei eins liegt. Bei B_{n1} -Werten > 1 ist die Kurvenanpassung besser als der einfache Mittelwert aller y (der Ausdruck $\sum y^2 - (\sum y)^2/n$ in obiger Formel stellt nichts anderes dar als $\sum (y - \bar{y})^2$), bei negativen B_{n1} -Werten ist sie schlechter und damit für diesen Datensatz ungeeignet.

Die Matrix der Standardabweichungen s

Ein weiteres Kriterium einer guten Anpassung ist eine möglichst geringe Standardabweichung. Der Idealwert dieser Größe ist also null.

Die Teilsteuerungsmatrix

Die sterische Teilsteuerungsweite $V(f^m)$ ist ein Maß dafür, zu welchem Anteil der sterische Ligandeneinfluß an der Variation der untersuchten Meßgröße beteiligt ist. Zusammen mit der elektronischen Teilsteuerungsweite $V(g^n)$ ergibt sie die Gesamtsteuerungsweite W_{ges} :

$$V(f^m) + V(g^n) = W_{ges} \quad (7)$$

Aus den für die einzelnen Polynomansätze errechneten $V(f^m)$ - und $V(g^n)$ -Werten werden nach Gleichung (8) die sterischen und elektronischen Teilsteuerungsweiten T_{st} und T_{el} gebildet, deren Summe auf 100% normiert ist:

$$T_{st} = 100 V(f^m) / W_{ges} \quad \text{und} \quad T_{el} = 100 V(g^n) / W_{ges} \quad (8)$$

Die T_{st} -Werte werden in einer Teilsteuerungsmatrix zusammengefaßt und lassen eine Aussage darüber zu, zu welchen Anteilen die betrachtete Größe jeweils sterisch und elektronisch gesteuert ist.

8.2.7.2. Berechnungen der Matrizen

Tabelle 37 gibt eine Übersicht über die in den nachfolgenden

Rechnungen verwendeten ν - und δ -Werte. Da diese Größen für Triphenylamin, -arsin und -stibin bisher nicht bestimmt wurden, können diese Liganden nicht berücksichtigt werden.

Tab. 37: ν - und δ -Werte der eingesetzten Liganden

Nr.	Ligand	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	(Lit.)	$\delta [^\circ]$	(Lit.)
4	Triphenylphosphin	2069,35	(58)	145	(59)
5	Diphenylcyclohexylphosphin	2064,80	(60)	153	(8)
6	Phenyldicyclohexylphosphin	2060,60	(60)	164	(8)
7	Tricyclohexylphosphin	2057,50	(58)	170	(59)
8	Tri-p-tolylphosphin	2066,70	(56)	145	(61)
9	Tri-p-chlorphenylphosphin	2072,90	(58)	145	(59)
10	Tri-o-tolylphosphin	2066,75	(58)	194	(59)
11	Tri-o-methoxyphenylphosphin	2057,80	(58)	192	(8)
12	Tribenzylphosphin	2066,45	(58)	165	(59)
13	Tri-n-butylphosphin	2061,35	(58)	139	(59)
14	Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit	2083,20	(59)	190	(59)
15	Äthyltrioxaphosphabicyclooctan	2087,30	(58)	101	(59)

Die sterischen und elektronischen Parameter δ und ν werden nun mit reaktionsspezifischen Größen y korreliert. In Betracht kommen für y beispielsweise:

- die Mengenverhältnisse Oligomere/Restmonomeres bei verschiedenen Ligand-Rh-Verhältnissen
- die Mengenverhältnisse Dimere/Trimere bei verschiedenen Ligand-Rh-Verhältnissen
- die Mengenverhältnisse 2,4-Dimeres/1,4-Dimeres bei verschiedenen Ligand-Rh-Verhältnissen
- der log-Wert, bei dem z.B. ein Dimeren-Trimeren-Verhältnis von 60:40 vorliegt

Um ein Rechnen mit zu großen Zahlen zu vermeiden, müssen alle Wertetripel normiert werden. x und z werden aus ν und δ (Tabelle 37) durch Subtraktion des kleinsten ν - und δ -Wertes und durch Division durch 10 gebildet:

$$x = (\delta - 101) / 10 \quad \text{und} \quad z = (v - 2057,5) / 10 \quad (8)$$

Tabelle 38: Normierte sterische und elektronische Parameter x und z und damit korrelierte Parameter y

Lig.- Nr.	x	z	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7
4	4,4	1,185	1,128	0,65670	1,33	0,323	0,09	0,004	0,00
5	5,2	0,730	0,316	0,12330	0,81	0,990	0,15	0,019	0,70
6	6,3	0,310	0,198	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,133	0,22	0,090	1,23
7	6,9	0,000	0,031	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,990	1,60	0,167	1,23
8	4,4	0,920	1,128	0,04556	0,90	0,990	0,12	0,006	0,63
9	4,4	1,540	0,613	0,01049	1,57	0,990	0,05	0,003	0,70
10	9,3	0,925	0,036	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,01	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,03	1,010	-
11	9,1	0,030	0,639	0,00250	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	8,52	1,570	-
12	6,4	0,895	0,149	0,05250	0,73	0,190	1,27	0,170	0,62
13	3,6	0,385	2,704	0,65667	3,23	1,500	0,14	0,012	0,35
14	8,9	2,570	0,042	0,00130	0,01	0,040	0,25	3,900	1,80
15	0,0	2,980	0,031	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,49	$4,3 \cdot 10^{-3}$	7,00	0,530	1,75

Bedeutung der Größen:

- y_1 : Mengenverhältnis Oligomere/Monomeres bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 1:1 (~ Gesamtausbeute)
 y_2 : (Mengenverhältnis Oligomere/Monomeres) $\cdot 10^{-2}$ bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 10:1 (~ Gesamtausbeute)
 y_3 : (Mengenverhältnis Dimere/Trimere) $\cdot 10^{-1}$ bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 1:1
 y_4 : (Mengenverhältnis Dimere/Trimere) $\cdot 10^{-2}$ bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 10:1
 y_5 : Mengenverhältnis 2,4-Dimeres/1,4-Dimeres bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 1:1
 y_6 : (Mengenverhältnis 2,4-Dimeres/1,4-Dimeres) $\cdot 10^{-1}$ bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 10:1
 y_7 : $\log([\text{Lig.}] / [\text{Komplex}])$ -Wert, bei dem das Verhältnis Dimere/Trimere = 60:40 ist, + 1

Der jeweils beste Wert der Matrix ist unterstrichen und fettgedruckt, die zweit- und drittbesten Werte sind unterstrichen. $-\infty$ steht für

alle Werte, die kleiner als -10^5 sind.

Tabelle 39: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_1

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-0,099	-0,134	-1,106	-15,28	-5925
1	-0,293	0,193	0,135	0,017	-35,21	-415,2
2	-1,190	-0,330	-0,285	0,014	-0,553	-34,14
3	-1,175	<u>0,532</u>	<u>0,429</u>	<u>0,350</u>	-1,434	-26343
4	-1,210	-3,403	-3,437	-3,500	-369,3	-7843
5	-1,680	-1,296	-0,079	-0,023	-427,6	-16935

Tabelle 40: Matrix der Standardabweichungen s für y_1

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	0,8584	0,9192	1,3286	3,9492	81,384
1	0,9312	<u>0,7754</u>	0,8515	0,9702	6,3615	23,627
2	1,2773	1,0559	1,1097	1,0495	1,4433	7,6751
3	1,3504	<u>0,6699</u>	<u>0,7987</u>	0,9338	2,0201	242,67
4	1,4551	2,2184	2,4395	2,7467	28,769	162,18
5	1,7306	1,7549	1,3453	1,5119	37,907	337,00

Tabelle 41: Teilsteuerungsmatrix für y_1

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	52,03	55,18	33,56	9,22	2,77
2	100,0	69,96	68,80	47,67	65,06	9,44
3	100,0	<u>50,33</u>	48,25	38,66	27,49	0,68
4	100,0	46,71	46,83	44,32	12,71	3,02
5	100,0	46,43	48,56	42,43	12,77	1,74

Tabelle 42: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_2

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-6,598	-4166	-19606	$-\infty$	$-\infty$
1	-15,82	-13,89	-9046	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$
2	-21,43	-8,056	-449,6	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$
3	-21,40	-4,855	-373,4	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$
4	-21,48	-4,658	-1010	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$
5	-24,56	-18,98	-126,8	$-\infty$	$-\infty$	$-\infty$

Tabelle 43: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_3

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-0,067	-0,028	-0,007	-4,286	-75,00
1	0,170	<u>0,334</u>	<u>0,348</u>	0,164	-0,989	-166,9
2	-0,578	-0,357	-1,262	-1,335	-2,168	-23,34
3	-0,568	0,070	-2,165	-2,704	-1,428	-164,8
4	-0,591	<u>0,390</u>	-0,703	-0,868	-3,535	-58,31
5	-0,959	-3,713	-2,622	-2,914	-7,203	-270,2

Tabelle 44: Matrix der Standardabweichungen für y_3

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	1,0200	1,0556	1,1079	2,7142	11,116
1	<u>0,9000</u>	<u>0,8495</u>	<u>0,8918</u>	1,0792	1,7981	18,100
2	1,3078	1,2862	1,7756	1,9484	2,4862	7,7042
3	1,3829	1,1387	2,2684	2,6881	2,4333	23,221
4	1,4890	0,9963	1,8229	2,1345	3,8402	17,009
5	1,7847	3,0324	2,9721	3,5677	6,3254	51,439

Tabelle 45: Teilsteuermatrix für y_3

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	97,78	93,42	70,29	42,10	13,33
2	100,0	87,63	65,24	67,05	53,91	20,61
3	100,0	74,87	60,19	58,88	53,66	18,63
4	100,0	<u>64,33</u>	63,82	63,68	40,10	17,88
5	100,0	70,52	64,46	63,65	30,32	16,88

Tabelle 46: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_4

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-0,539	-0,473	-105,7	-15044	$-\infty$
1	-1,055	-0,595	-0,250	-274,7	-4870	$-\infty$
2	-3,152	-0,538	-7,392	-228,5	$-\infty$	$-\infty$
3	-3,144	-0,237	-18,22	-156,3	$-\infty$	$-\infty$
4	-3,178	-0,126	-84,91	-236,0	$-\infty$	$-\infty$
5	-3,891	-0,525	-2,061	-288,1	$-\infty$	$-\infty$

Tabelle 47: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_5

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-0,044	-0,031	0,055	-0,799	-2,485
1	-0,034	-0,035	-0,030	0,055	-0,826	-2,658
2	0,172	0,303	0,302	0,249	-0,507	-1,763
3	0,171	0,318	0,335	<u>0,420</u>	-8,564	-8,293
4	0,169	0,318	0,340	<u>0,419</u>	-82,94	-174,5
5	<u>0,177</u>	0,355	0,337	0,089	-7,280	-56,12

Tabelle 48: Matrix der Standardabweichungen für y_5

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	3,1396	3,2892	3,3400	4,9264	7,4062
1	3,1246	3,2953	3,4877	3,5705	5,3620	8,3131
2	<u>2,9483</u>	<u>2,8695</u>	3,0684	3,4374	5,3361	8,0769
3	3,1289	<u>3,0344</u>	3,2344	3,3095	15,028	17,105
4	3,3478	3,2766	3,5305	3,7049	51,406	91,049
5	3,5991	3,4914	3,9572	5,3554	19,775	73,448

Tabelle 49: Teilsteuerungsmatrix für y_5

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	95,06	81,05	50,15	24,25	11,86
2	100,0	<u>86,55</u>	87,46	80,70	28,39	15,56
3	100,0	86,15	74,62	72,85	84,24	83,29
4	100,0	86,16	72,30	72,79	90,40	89,97
5	100,0	86,04	91,24	74,04	91,89	72,73

Tabelle 50: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_6

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-0,100	-0,070	-2,997	-10,02	-3439
1	-0,604	-1,993	-1,984	-2,051	-9,477	-1719
2	-0,337	-1,778	-0,443	-2,487	-52,14	-2341
3	-0,336	-1,795	-0,515	-8,064	-214,6	-737,0
4	-0,353	-2,876	-0,637	-16,43	-386,6	-294,7
5	-0,150	-3,743	-0,590	-18,05	-189,9	-207,6

Tabelle 51: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_7

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-1,266	-25,23	-329,8	-5695	-87714
1	-0,583	-2,693	-23,97	-291,2	-10510	-7549
2	0,035	<u>0,482</u>	-0,410	-374,3	-10466	-31161
3	-0,429	0,260	<u>0,438</u>	-1974	-10316	-189,2
4	-0,812	0,312	-0,838	-717,2	$-\infty$	-
5	-0,822	<u>0,322</u>	-2,019	-1484	-	-

Tabelle 52: Matrix der Standardabweichungen für y_7

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	0,9361	3,4053	13,060	59,370	260,48
1	0,7825	1,2776	3,5883	13,447	90,169	88,241
2	<u>0,6531</u>	<u>0,5166</u>	0,9340	17,039	103,90	219,57
3	0,8583	0,6767	<u>0,6593</u>	45,131	126,34	24,262
4	1,0590	0,7296	1,3767	33,332	1242,0	-
5	1,1873	0,8364	2,1611	67,773	-	-

Tabelle 53: Teilsteuermatrix für y_7

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	32,66	10,80	2,73	0,79	0,53
2	100,0	<u>58,66</u>	74,49	3,28	0,79	0,53
3	100,0	72,45	65,07	6,78	1,16	5,30
4	100,0	71,06	46,23	13,72	3,25	3,23
5	100,0	70,87	43,73	12,30	4,93	1,83

Tabelle 54: Koeffizienten $a_{0,1,\dots,10}$ der bestangepaßten Funktionen

y	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
1	3,03	0,84	-0,37	0,02817	-	-	-0,85	-	-	-	-
3	3,19	1,77	-1,00	0,15	$-6,56 \cdot 10^{-3}$	-	-0,46	-	-	-	-
5	8,5	-3,9	0,6	-0,030	-	-	0,3	-0,6	0,07	-	-
7	4,4	-1,38	0,145	-	-	-	-0,77	-	-	-	-

Tabelle 55: Standardabweichungen der Koeffizienten

y	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
1	2,03	1,70	0,13	$5,75 \cdot 10^{-4}$	-	-	0,33	-	-	-	-
3	3,18	52,6	10,9	0,24	$5,6 \cdot 10^{-4}$	-	0,86	-	-	-	-
5	28,3	166	4,7	0,014	-	-	34,8	17,8	0,18	-	-
7	2,27	0,31	$4,2 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	0,76	-	-	-	-

Für das Mengenverhältnis Oligomere/Monomeres bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 1:1 ergibt sich z.B. die Funktion

$$y_1 = 3,0 \pm 2 + 0,8 \pm 1,7 \cdot x - 0,37 \pm 0,13 \cdot x^2 + (281,7 \pm 5,75) \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 0,85 \pm 0,33 \cdot z.$$

Bei dem Achsenabschnitt (a_0) sowie bei dem Koeffizienten von x (a_1) sind also die Fehler größer als die Koeffizienten, was für die Form der Peakfläche, und nur die wird hier diskutiert, in den betrachteten Fällen keine Rolle spielt, da diese hauptsächlich von den Koeffizienten der höheren Potenzen von x bestimmt wird.

8.2.7.3. Diskussion

Für die mathematische Beschreibung der Gesamtausbeute bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 1:1 erweist sich sowohl nach der B_{n1} als auch nach der s -Matrix ein Polynom mit $m = 3$ und $n = 1$ als die bestangepaßte Funktion (s. Tab. 39). Die Standardabweichungen der Koeffizienten sind in diesem wie auch in allen anderen Fällen dennoch

recht hoch (s. Tab. 40). Sterischer und elektronischer Steuerungsanteil halten sich nach Tab. 41 ziemlich genau die Waage. Die graphische Auftragung der Funktion (siehe Abb. 59) läßt erkennen, daß die Gesamtausbeute aller Oligomeren mit steigendem Kegelwinkel zunächst stark abnimmt. Dies erklärt sich folgendermaßen: Der Flächenverlauf von y_1 ist im wesentlichen durch die Ausbeute der Dimeren bestimmt, die in den allermeisten Fällen die Hauptprodukte darstellen. Der Dimerenanteil an der Gesamtausbeute nimmt jedoch mit steigendem ϑ ab, wahrscheinlich weil der Reaktionsablauf auf Grund des wachsenden Platzbedarfs der Liganden erschwert ist. Das Absinken der Ausbeute wird von der Lage eines Assoziationsgleichgewichtes abhängen, sehr wahrscheinlich aber auch kinetische Gründe haben. Ob der leichte Wiederanstieg der Fläche bei sehr großen Kegelwinkeln statistisch überhaupt signifikant ist, läßt sich bei der geringen Anzahl von untersuchten Liganden nicht mit Sicherheit sagen. Die Abhängigkeit der Oligomerenbildung vom elektronischen Einfluß z ist linear, wobei steigende v_{CO} -Werte eine zurückgehende Gesamtausbeute bewirken.

Diese Zusammenhänge gehen mit steigendem Ligand-Rh-Verhältnis verloren: Das nichtlineare Bestimmtheitsmaß nimmt für alle Potenzgrade von x und z negative Werte an (s. Tab. 42). Ein Überangebot von Ligand bewirkt sehr wahrscheinlich die Verschiebung aller für die Oligomerenbildung relevanten Gleichgewichte in Richtung auf katalytisch nicht mehr aktive Komplexe (Stopkomplexe).

Für das Mengenverhältnis der entstandenen Dimeren und Trimeren bei einem geringen Ligand-Rh-Verhältnis ist das B_{n1} der bestangepaßten Funktion ($m = 4$, $n = 1$) geringer, die Anpassung also schlechter als im vorangegangenen Fall (s. Tab. 43). Auch der entsprechende s -Wert ist größer, und s hat sein Minimum für eine andere Funktion, nämlich für $m = 1$ und $n = 1$ (s. Tab. 44). (Die Summe der Residuenquadrate ist zwar für $m = 4$, $n = 1$ geringer; dies wird aber durch die höhere Zahl der zu bestimmenden Koeffizienten überkompensiert.) Der sterische Steuerungsanteil überwiegt leicht den elektronischen (s. Tab. 45).

Dies wird auch in Abb. 60 deutlich. Mit steigendem ϑ wird die Ligandassoziation zurückgedrängt und die Bildung der dritten Substratassoziationsstufe begünstigt, was zur verstärkten Trimerenbildung führt. Der leichte Anstieg der Fläche bei sehr großen ϑ -Werten wird als nicht relevant eingestuft und auf die geringe

Anzahl der Meßpunkte zurückgeführt. Zu der großen statistischen Unsicherheit kommt noch hinzu, daß die lineare Abhängigkeit des Produktverhältnisses von ϑ sowieso nur ein geringfügig niedrigeres B_{n1} hat als die Abhängigkeit in der vierten Potenz, so daß also auch ein mit steigendem ϑ stetig sinkender Dimerenanteil den wahren Verhältnissen entsprechen könnte.

Bei einem Ligand-Rh-Verhältnis von 10:1 sind diese Zusammenhänge nicht mehr nachweisbar (siehe Tabelle 46).

B_{n1} hat für das Mengenverhältnis von 2,4- zu 1,4-Dimerem bei Ligand-Rh-Verhältnissen um 1:1 ein Maximum bei m und $n = 3$ (s. Tab. 47). Das Minimum von s liegt bei $m = 2$ und $n = 1$ und hat einen relativ hohen Wert (s. Tab. 48). Die Reaktion ist überwiegend sterisch gesteuert (s. Tab. 49).

Die zugehörige Graphik (Abb. 61) zeigt, daß bei geringen Raumanforderungen des Liganden erwartungsgemäß das voluminösere 2,4-Dimere bevorzugt gebildet wird. Es wird durch steigendes ϑ zugunsten des sterisch "kompakteren" 1,4-Dimeren zurückgedrängt. Gleichgewichte zwischen verschiedenen Ligandassoziationsstufen dürften hierbei kaum eine Rolle spielen, da beide Dimere sehr wahrscheinlich aus der gleichen Stufe gebildet werden, aber nicht notwendigerweise aus völlig gleichen Zwischenkomplexen.

Nach Durchlaufen eines Minimums steigt der 2,4-Dimerenanteil bei noch höheren ϑ -Werten wieder etwas an, wobei dieser leichte Anstieg statistisch nicht abgesichert ist.

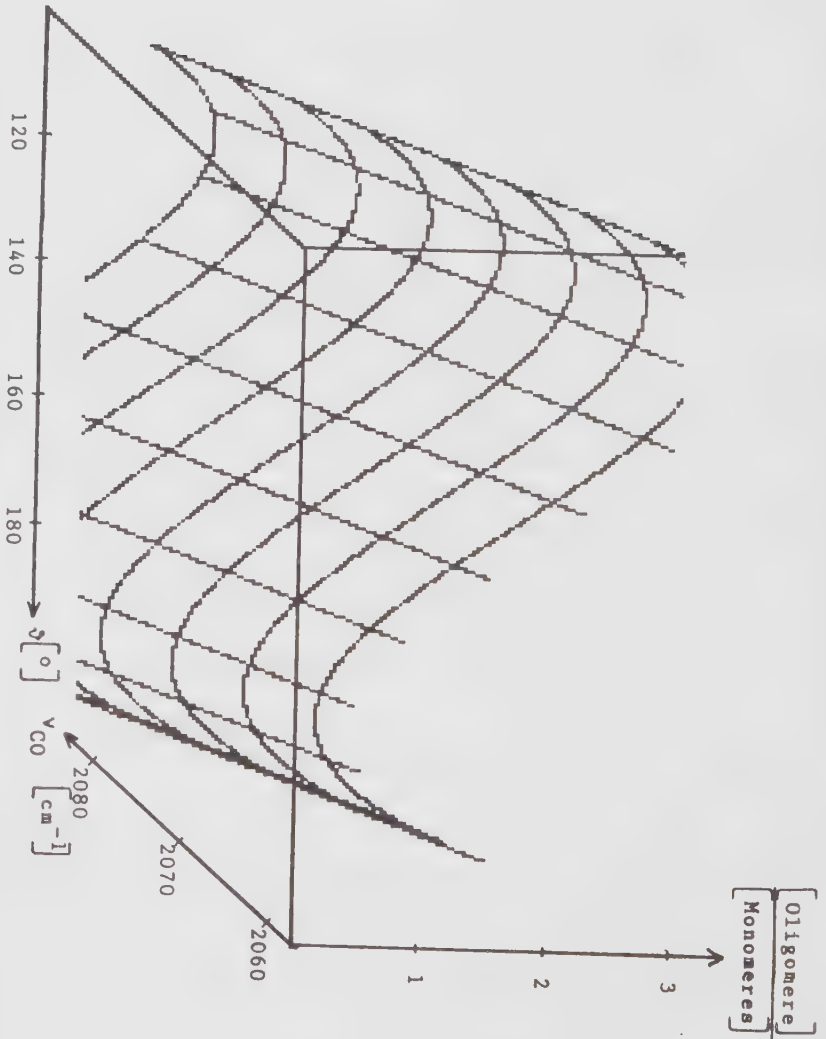
Weiterhin ist ein Absinken des 2,4-Dimerenanteils mit steigenden v_{CO} -Werten festzustellen.

Bei Ligand-Rh-Verhältnissen von 10:1 sind diese Zusammenhänge nicht mehr nachweisbar (siehe Tabelle 50).

In Abbildung 62 ist dargestellt, bei welchen Ligand-Rh-Verhältnissen sich in Abhängigkeit von ϑ und v ein bestimmtes Dimeren-Trimeren-Verhältnis einstellt. Unsere Interpretation ist, daß bei kleinen ϑ -Werten hohe $[Lig]$ notwendig sind, um die zweite Ligandassoziationsstufe zu erreichen und damit die Trimerenbildung völlig zu unterdrücken. Mit steigendem ϑ tritt die Bildung dieser Stufe aus sterischen Gründen immer mehr in den Hintergrund, und bei geringeren $[Lig]$ wird die Dimerenbildung kinetisch bevorzugt sein.

Die zugehörigen B_{n1} - und s -Werte (s. Tab. 51 und 52) sind günstiger als in den vorausgegangenen Fällen. Der T_{st} -Wert weist die Reaktion auch unter diesem Aspekt betrachtet als überwiegend sterisch gesteuert aus (s. Tab. 53).

Abbildung 59: Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[\text{Oligomere}]}{[\text{Monomeres}]}$ von φ und ν bei $\log\left(\frac{[L]}{[K]}\right) = 0$



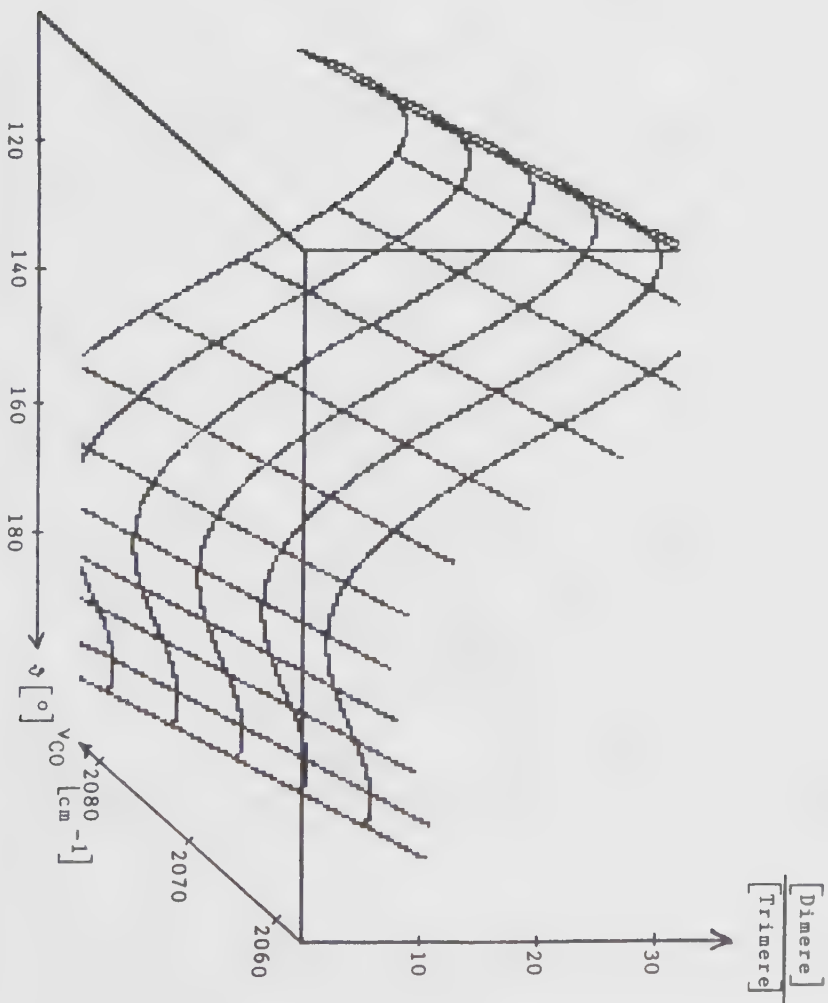


Abbildung 60: Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[\text{Dimere}]}{[\text{Trimere}]}$ von φ und ν bei $\log \frac{[L]}{[K]} = 0$

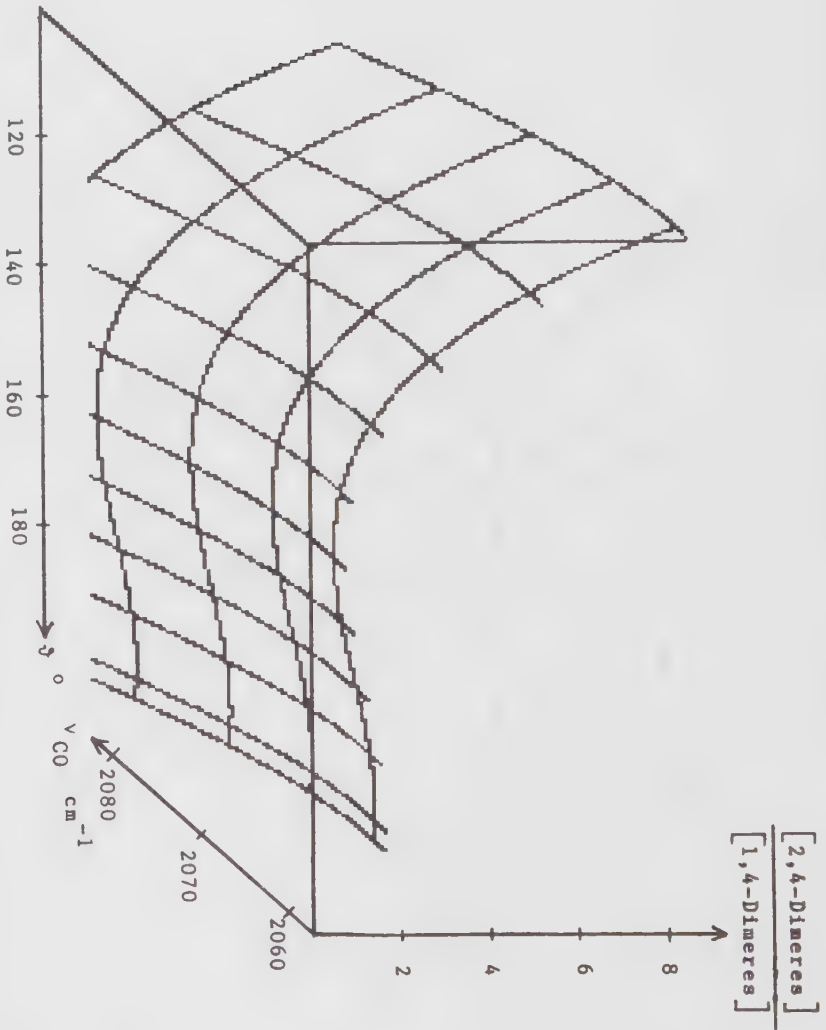


Abbildung 61: Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[2,4\text{-Dimeres}]}{[1,4\text{-Dimeres}]}$ von ν und $\log \frac{[L]}{[K]}$ bei $\log \frac{[L]}{[K]} = 0$

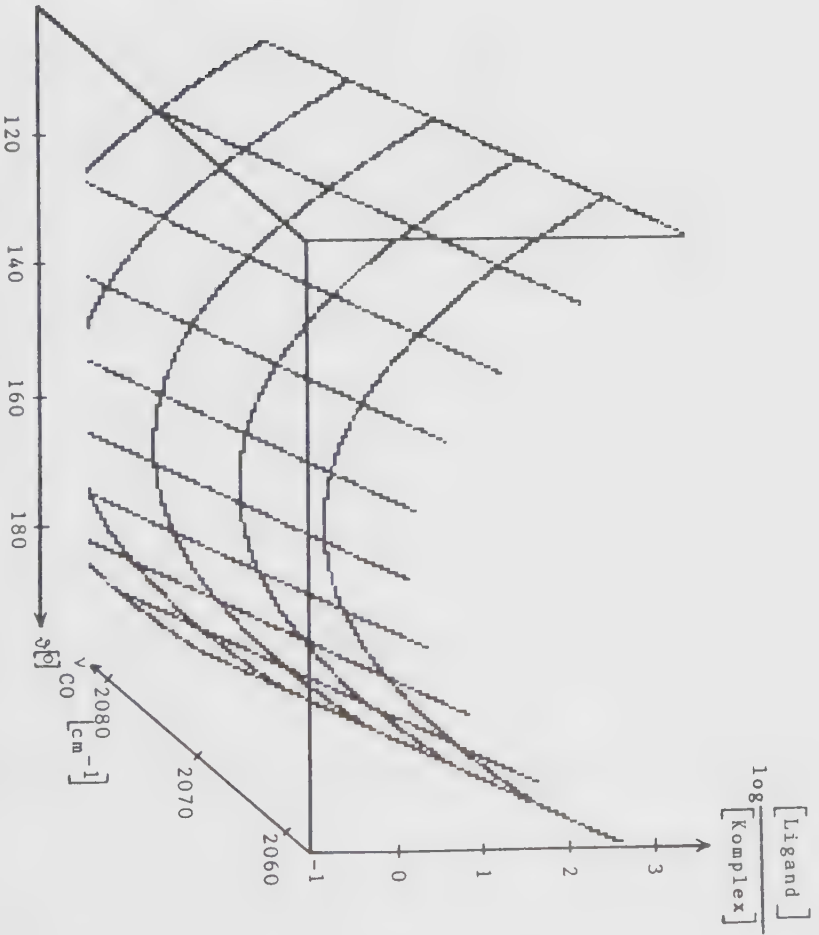


Abbildung 62: $\log([Ligand]/[Komplex])$ -Wert, bei dem das Verhältnis [Dimere] : [Trimere] = 60 : 40 ist, in Abhängigkeit von ν und ν_{CO} .

8.3. Das System $[(C_8H_{12})RhCl]_2$ / Phenylacetylen / Liganden

8.3.1. Arbeitsvorschrift für die Reaktion und die gaschromatographische Analyse

Die Darstellung bzw. Reinigung der Ausgangssubstanzen geschah analog wie in Kap. 8.2.1 beschrieben. Phenylacetylen (Fluka) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ansätze: 0,8 ml Phenylacetylen, 0,5 ml Mesitylen und 3,7 ml Toluol wurden 6 h bei 80°C mit jeweils 20 mg $[CODRhCl]_2$ und wechselnden Mengen verschiedener Liganden zur Reaktion gebracht. Dabei betrug $[L]:[K]$ konstant 6 : 1.

Gaschromatographie: Es wurde eine etwa 1,50 m lange Glassäule verwendet, die mit 10% OV-1 auf Chromosorb belegt war. Die Temperatur des Injektorblocks betrug 300°C, die eingespritzte Menge jeweils 0,2 l. Bei einem Stickstoffstrom von 40 ml/min wurde die Säulentemperatur mit Hilfe eines Temperaturprogramms 5 min auf 60°C gehalten, danach mit 50°C/min auf 250°C geheizt und 3 min auf dieser Temperatur gehalten, worauf ein erneutes Aufheizen auf bis zu 330°C erfolgte.

Abb. 63 zeigt schematisch ein für diese Reaktion typisches Gaschromatogramm. Zur Reaktion gelangte ein Standardansatz (Substanzen und Mengen wie oben beschrieben), dem noch 145 mg $P\emptyset_3$ und 20 mg $[(C_8H_{12})RhCl]_2$ zugesetzt wurden. Die Identifizierung der Peaks erfolgte anhand von Vergleichssubstanzen, die im Arbeitskreis vorhanden waren (53)54).

Die Bestimmung des Umsatzes wird wie in Kapitel 8.2.4 beschrieben durchgeführt.

8.3.2. Meßergebnisse

In der nachfolgenden Tabelle 56 sind die Gesamtumsätze, die Produktverteilung der beiden Dimeren, die Produktverteilung Dimere/Trimere sowie die Mengenverhältnisse sämtlicher gaschromatographisch erfaßten Edukte und Produkte für ein konstantes $[L]:[K]$ -Verhältnis von 6 : 1 für die 14 Liganden

1. Triphenylstibin
2. Triphenylphosphin

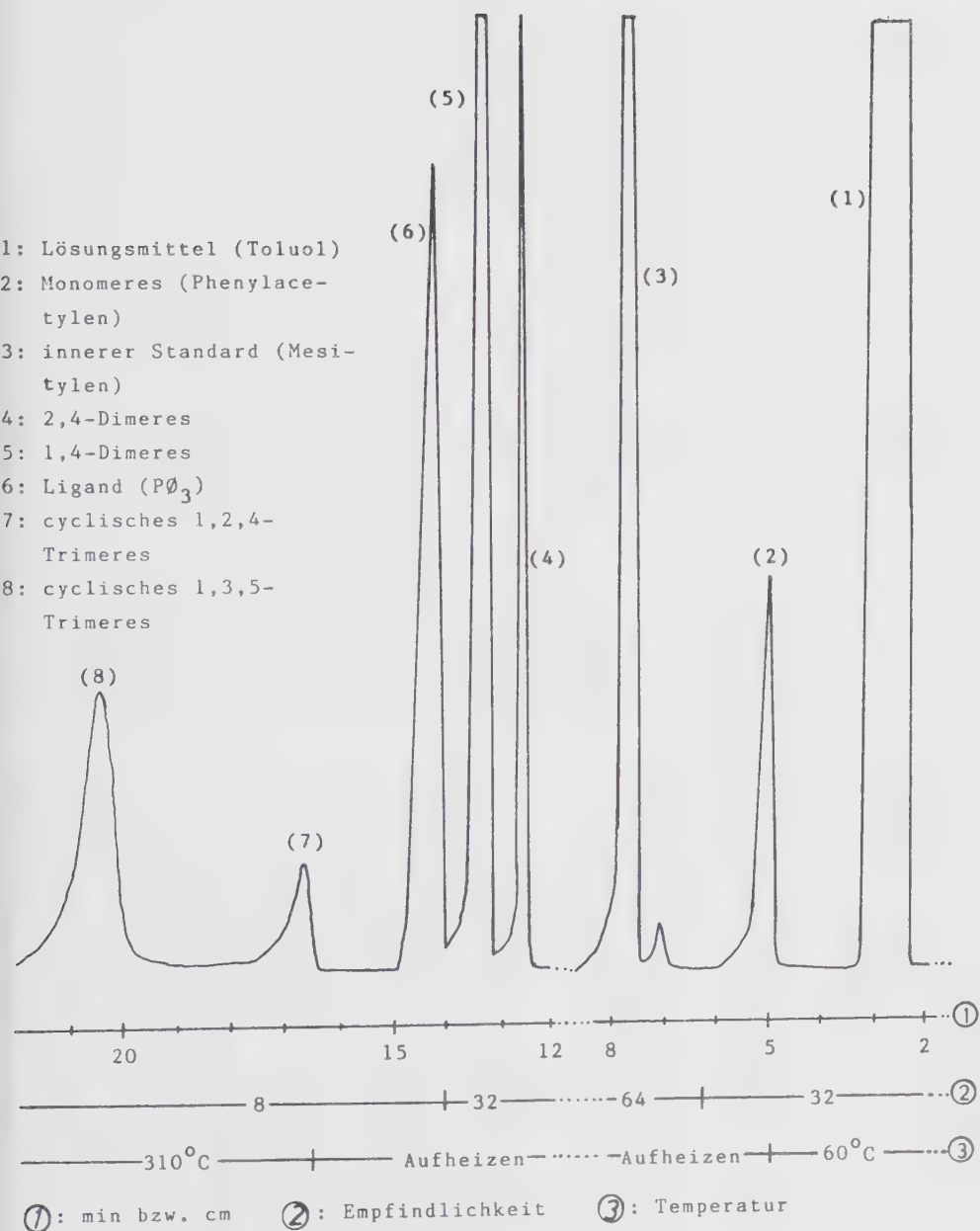


Abb. 63: Gaschromatogramm eines Reaktionsgemisches einer Phenylacetylen-Oligomerisierung

3. Diphenylcyclohexylphosphin
4. Phenylcyclohexylphosphin
5. Tri-p-tolylphosphin
6. Tri-p-chlorphenylphosphin
7. Diphenyl-o-methoxyphenylphosphin
8. Diphenyl-o-Bromphenylphosphin
9. Tri-o-methoxyphenylphosphin
10. Tribenzylphosphin
11. Tri-n-butylphosphin
12. Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit
13. 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo-[2,2,2]-octan
14. Phosphortrichlorid

definitionsgemäß auf hundert Prozent aufsummiert. Die Rechnungen wurden mit dem Computerprogramm LIGST1 vorgenommen.

Tabelle 56:

Summe aller Oligomeren und des Rest- monomeren := 100%	Summe aller Dimeren und Trimeren := 100%	Summe der Dimeren := 100%	Summe der Trimeren := 100%
--	---	---------------------------------	----------------------------------

Ligand Nr.	Restmono- meres	Dimere Trimere		1,4- 2,4- Dimeres		1,2,4- 1,3,5- Trimeres	
1	66,1	0,0	100,0	0,0	0,0	40,2	59,8
1	90,4	0,0	100,0	0,0	0,0	44,7	55,3
1	97,5	0,0	100,0	0,0	0,0	48,6	51,4
2	6,2	76,7	23,3	26,1	73,9	28,6	71,4
3	1,0	68,5	31,5	32,3	67,7	24,1	75,9
3	1,9	62,7	37,3	36,4	63,6	34,5	65,5
3	4,0	69,5	30,5	35,4	64,6	30,3	69,7
4	93,5	92,0	8,0	27,8	72,2	32,1	67,9
4	95,7	93,8	6,2	31,7	68,3	24,2	75,8
4	95,4	97,3	2,7	29,9	70,1	-	-
5	10,1	75,3	24,7	40,0	60,0	22,8	77,2
5	35,8	82,9	17,1	59,2	40,8	27,0	73,0
5	61,6	86,3	13,7	50,4	49,6	28,4	71,6

(Tabelle 56, Fortsetzung)

6	11,6	90,7	9,3	55,8	44,2	17,8	82,2
6	23,3	90,4	9,6	53,1	46,9	10,4	89,6
6	44,3	89,8	10,2	53,2	46,8	29,1	70,9
7	46,4	96,4	3,6	41,4	58,6	18,1	81,9
7	47,6	96,7	3,3	36,9	63,1	35,5	64,5
8	96,3	23,9	76,1	18,4	81,6	100,0	0,0
8	97,7	58,3	41,7	27,4	72,6	56,9	43,1
9	76,8	22,9	77,1	30,0	70,0	66,5	33,5
9	72,3	6,4	93,6	38,4	61,6	63,9	36,1
9	77,2	8,0	92,0	40,8	59,2	60,1	39,9
10	13,3	84,3	15,7	49,6	50,4	27,3	72,7
10	12,5	81,2	18,8	40,2	59,8	34,2	65,8
10	14,4	81,6	18,4	40,5	59,5	25,5	74,5
11	61,4	91,7	8,3	72,0	28,0	66,5	33,5
11	68,2	93,0	7,0	81,3	18,7	50,0	50,0
11	68,6	97,1	2,9	60,7	39,3	34,7	65,3
12	96,5	47,0	53,0	100,0	0,0	0,0	100,0
13	100	0,0	0,0	0,0	0,0	64,0	36,0
14	99,2	32,9	67,1	68,2	31,8	67,9	32,9

8.3.3. Auswertung und Diskussion

8.3.3.1. Allgemeines

Einzelheiten zu den in den in diesem Kapitel einer Regressionsanalyse unterworfenen Parametern sowie zur Berechnung der Matrizen finden sich in Kapitel 8.2.7.1.

Tabelle 57 gibt eine Übersicht über die in den nachfolgenden Rechnungen verwendeten v - und δ -Werte.

Tab. 57: ν - und δ -Werte der eingesetzten Liganden

Nr.	Ligand	ν [cm^{-1}]	Lit.	δ [$^\circ$]	Lit.
1	Triphenylstibin	-	-	-	-
2	Triphenylphosphin	2069,35	(58)	145	(59)
3	Diphenylcyclohexylphosphin	2064,80	*	153	(8)
4	Phenyldicyclohexylphosphin	2060,60	*	164	(8)
5	Tri-p-tolylphosphin	2066,70	(56)	145	(61)
6	Tri-p-chlorphenylphosphin	2072,90	(58)	145	(59)
7	Diphenyl-o-methoxyphenylphosphin	2066,40	(58)	150	(55)
8	Diphenyl-o-Bromphenylphosphin	2071,10	**	154	***
9	Tri-o-methoxyphenylphosphin	2057,80	(58)	192	(8)
10	Tribenzylphosphin	2066,45	(58)	165	(59)
11	Tri-n-butylphosphin	2061,35	(58)	139	(59)
12	Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit	2083,20	(59)	190	(59)
13	Äthyltrioxaphosphabicyclooctan	2087,30	(58)	101	(59)
14	Phosphortrichlorid	2104,10	(58)	124	(55)

* Werte wurden nach Gl. (2), Kap. 8.2.7.1 berechnet ⁵⁶⁾:

für Lig. 3: $\nu_{\text{CO}}(A_1) = 2056,1 + 2 \cdot 4,3 + 0,1 = 2064,8 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

für Lig. 4: $\nu_{\text{CO}}(A_1) = 2056,1 + 2 \cdot 0,1 + 4,3 = 2060,6 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

** Wert wurde aus Inkrementen für andere Halogenbenzole abgeschätzt.

*** Wert wurde nach der Methode von W. CONRAD ⁸⁾ bestimmt.

Um ein Rechnen mit zu großen Zahlen zu vermeiden, müssen alle Wertetripel normiert werden. x und z werden aus δ und ν durch Subtraktion des kleinsten δ - und ν -Wertes aus Tabelle 57 und durch Division durch 10 gebildet:

$$x = (\delta - 101) / 10 \quad \text{und} \quad z = (\nu - 2057,8) / 10 \quad (9)$$

Tabelle 58: Normierte sterische und elektronische Parameter x und z
und damit korrelierte Parameter y

Lig.-Nr.	x	z	y ₁	y ₂	y ₃
2	4,4	1,155	2,387	-	-
3	5,2	0,7		0,32	0,48
3	5,2	0,7	0,205	0,53	0,57
3	5,2	0,7		0,43	0,55
4	6,3	0,28		0,47	0,38
4	6,3	0,28	2,11	0,32	0,46
4	6,3	0,28		-	0,43
5	4,4	0,86		0,3	0,67
5	4,4	0,89	0,429	0,37	1,45
5	4,4	0,89		0,4	1,02
6	4,4	1,51		0,22	1,26
6	4,4	1,51	0,932	0,12	1,13
6	4,4	1,51		0,41	1,14
7	4,9	0,86	2,348	0,22	0,71
7	4,9	0,86		0,55	0,58
8	5,3	1,33	0,086	-	-
9	9,1	0,0		1,99	0,43
9	9,1	0,0	0,045	1,77	0,62
9	9,1	0,0		1,5	0,69
10	6,4	0,865		0,37	0,98
10	6,4	0,865	0,471	0,52	0,67
10	6,4	0,865		0,34	0,68
11	3,8	0,355		1,81	2,57
11	3,8	0,355	1,933	1,0	4,35
11	3,8	0,355		0,53	1,54
12	8,9	2,54	0,089	-	-
14	2,3	4,63	0,049	-	-

Bedeutung der Größen:

y₁ : (Mittelwerte der Mengenverhältnisse Dimere/Trimere) · 10⁻¹

y₂ : Mengenverhältnisse 1,2,4-Trimere/1,3,5-Trimere

y₃ : Mengenverhältnisse 2,4-Dimeres/1,4-Dimeres

8.3.3.2. Berechnungen der Matrizen

Der jeweils beste Wert der Matrix ist unterstrichen und fettgedruckt, die zweit- und drittbesten Werte sind, falls überhaupt besonders kenntlich gemacht, ebenfalls unterstrichen. $-\infty$ steht für alle Werte, die kleiner als -10^4 sind.

Tabelle 59: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_1

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	0,047	-4,907	-1,362	-9212	-1231
1	-0,087	<u>0,241</u>	-11,31	0,092	-6335	$-\infty$
2	-1,463	-0,364	-5,231	-108,4	-1303	$-\infty$
3	-1,834	-0,821	-4,683	-181,2	-6360	$-\infty$
4	-1,829	-0,648	-13,63	-234,9	$-\infty$	$-\infty$
5	-2,505	-1,792	-0,925	-3,316	-5753	-697,8

Tabelle 60: Matrix der Standardabweichungen für y_1

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	1,0005	2,6249	1,7605	117,54	46,427
1	1,0682	<u>0,9411</u>	4,0192	1,1667	105,29	654,34
2	1,6950	1,3377	3,0569	13,838	52,330	619,89
3	1,9284	1,6525	3,1533	19,556	129,21	1207,5
4	2,0596	1,6979	5,5427	24,882	256,89	769,51
5	2,4765	2,4213	2,2477	3,8863	173,79	85,648

Tabelle 61: Teilsteuerungsmatrix für y_1

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	<u>41,70</u>	20,20	43,99	0,92	0,18
2	100,0	66,77	40,78	10,00	2,72	0,26
3	100,0	74,52	50,23	8,75	1,38	0,18
4	100,0	71,86	29,12	7,65	0,93	0,41
5	100,0	88,68	67,58	79,61	1,89	4,89

Tabelle 62: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_2

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	0,411	0,610	0,660	0,660	0,300
1	-0,937	0,128	0,517	0,607	0,642	0,71
2	-1,307	0,462	0,639	0,662	0,676	<u>0,717</u>
3	-1,543	0,143	0,515	0,517	0,534	0,655
4	-1,911	-1,575	-1,074	-1,174	-1,269	-0,670
5	-1,907	-1,552	-1,049	-1,148	-1,240	-0,646

Tabelle 63: Matrix der Standardabweichungen für y_2

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	0,4605	0,3862	<u>0,3727</u>	0,3852	0,5741
1	0,8349	0,5775	0,4437	0,4144	0,4102	0,3830
2	0,9394	0,4684	0,3974	0,3991	0,4064	0,3971
3	1,0186	0,6119	0,4776	0,4963	0,5093	0,4594
4	1,1280	1,1009	1,0283	1,0998	1,1784	1,0655
5	1,1698	1,1408	1,0675	1,1464	1,2341	1,1220

Tabelle 64: Teilsteuerungsmatrix für y_2

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	35,56	26,80	25,45	23,85	17,01
2	100,0	27,68	20,44	21,79	21,29	<u>12,54</u>
3	100,0	35,65	24,49	27,52	26,77	15,86
4	100,0	92,03	77,23	73,26	66,10	49,23
5	100,0	91,54	76,63	72,86	65,86	48,65

Tabelle 65: Matrix des nichtlinearen Bestimmtheitsmaßes B_{n1} für y_3

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	-0,255	-0,420	-1,122	-1,801	-1,450
1	-0,021	<u>0,115</u>	-0,007	-0,665	-1,812	-0,661
2	-0,187	0,065	-0,309	-1,102	-2,173	-0,588
3	-0,407	-0,407	-1,810	-1,993	-2,409	-0,969
4	-0,524	-0,706	-1,441	-1,604	-1,904	-0,839
5	-0,523	-0,703	-1,441	-1,605	-1,903	-0,840

Tabelle 66: Matrix der Standardabweichungen für y_3

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	-	1,0752	1,1791	1,4884	1,7703	1,7180
1	0,9699	<u>0,9309</u>	1,0254	1,3646	1,8406	1,4723
2	1,0779	0,9880	1,2102	1,5912	2,0351	1,5035
3	1,2120	1,2544	1,8399	1,9765	2,2031	1,7563
4	1,3058	1,4337	1,7848	1,9254	2,1328	1,7890
5	1,3545	1,4908	1,8642	2,0199	2,2477	1,4925

Tabelle 67: Teilsteuerungsmatrix für y_3

Grad in X	Grad in Z					
	0	1	2	3	4	5
0	50,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	100,0	<u>79,06</u>	89,81	42,15	28,46	28,23
2	100,0	80,40	66,26	33,64	24,14	30,01
3	100,0	99,99	47,96	31,49	27,61	30,22
4	100,0	91,41	56,43	40,60	34,19	40,56
5	100,0	91,48	56,30	40,53	34,10	36,15

Tabelle 68: Koeffizienten $a_{0,1,\dots,10}$ der bestangepaßten Funktionen

y	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
1	3,61	-0,32	-	-	-	-	-0,66	-	-	-	-
2	3,1	-0,3	0,020	-	-	-	-7,0	15	-17	9	-1
3	2,1	-0,22	-	-	-	-	-0,20	-	-	-	-

Tabelle 69: Standardabweichungen der Koeffizienten

y	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
1	0,99	0,02	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-
2	1,2	1,4	$9,6 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	264	2265	3405	964	35
3	1,9	0,02	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-

Damit lautet die Funktionsgleichung z.B. für y_1 :

$$y_1 = 3,61 \pm 0,99 - 0,32 \pm 0,02 \cdot x - 0,66 \pm 0,09 \cdot z$$

Zur Signifikanz der Zahlenwerte gilt das in Kapitel 8.2.7.2 Gesagte.

8.3.3.3. Diskussion

Bei der Berechnung einer geeigneten Gleichung für y_1 wurden die Mittelwerte der Mengenverhältnisse Dimere/Trimere aller Liganden außer des Triphenylstibins und des Äthyltrioxaphospha-bicyclooctans berücksichtigt, da vom Stibin keine δ - und ν -Werte vorliegen und sich für das cyclische Phosphit kein γ -Wert angeben läßt, da keine Dimere gebildet werden. Sowohl nach der B_{n1} - als auch nach der s -Matrix ist ein 1,1-Polynom die bestangepaßte Funktion (s. Tab. 59 und 60). Sterischer und elektronischer Steuerungsanteil sind ungefähr gleichstark an der Gesamtsteuerung beteiligt (s. Tab. 61).

Mit wachsendem Kegelwinkel wie auch mit wachsendem ν_{CO} -Wert nimmt die Dimerenmenge stetig ab bzw. die Trimerenmenge stetig zu (s. Abb. 64). Es kann vermutet werden, daß bei Liganden mit geringem Platzbedarf eine zweite Ligandassoziationsstufe auftritt, die nur

maximal zwei Substratassoziate zuläßt, so daß nur Dimere gebildet werden können. Mit wachsendem ϑ verschiebt sich das Gleichgewicht mehr zur ersten Ligandassoziationsstufe hin, so daß über drei assoziierte Substrate auch Trimere gebildet werden können. Für die Verteilung der Trimeren untereinander ergibt sich ein besonders hohes Bestimmtheitsmaß (s. Tab. 62). Allerdings wurden hierbei wie auch bei der nachfolgenden Dimerenverteilung fünf Liganden nicht berücksichtigt, da ihre Verhältniswerte entweder aus dem Rahmen fielen oder nicht durch Mehrfachmessungen abgesichert waren.

Die Standardabweichung hat zwar nicht wie B_{n1} für die Potenzgrade 2 in x und 5 in z ein Minimum, sondern für 1 und 3, jedoch liegt der Wert für $x = 2$, $y = 5$ nur ganz geringfügig höher (s. Tab. 63). Die Teilsteuerungsmatrix der Trimeren weist eine überwiegend elektronisch gesteuerte Reaktion aus (s. Tab. 64). Es existiert auch eine geringe sterische Abhängigkeit, die Abb. 65 veranschaulicht: Mit steigendem ϑ bildet sich weniger 1,2,4- und mehr 1,3,5-Trimeres.

Zur Erklärung der sterischen Phänomene ist zu vermuten, daß aus einer dem 1,4-Dimeren entsprechenden Metallacyclopentadienstruktur (vgl. Kap. 3) unabhängig von der Orientierung des dritten Phenylacetylenmoleküls nur das 1,2,4-Trimere entstehen kann (Abb. 67), während aus einer dem 2,4-Dimeren entsprechenden Metallacyclopentadienstruktur je nach Orientierung des dritten Phenylacetylen sowohl 1,2,4- als auch 1,3,5-Trimeres gebildet werden kann (s. Abb. 68 und 69). Die 1,4-disubstituierte Metallacyclopentadienstruktur ist sterisch stärker beansprucht als die entsprechende 2,4-disubstituierte Struktur, so daß letztere insbesondere in Gegenwart sterisch anspruchsvoller Liganden bevorzugt sein sollte. Dies könnte auch ein Anwachsen des 1,3,5-Trimerenanteils mit dem Kegelwinkel der Liganden zur Folge haben. Da das Trimerenverhältnis jedoch überwiegend elektronisch gesteuert ist, dürften die obengenannten Gründe nicht allein ausschlaggebend sein.

Bei y_3 , dem Verhältnis der beiden Dimeren zueinander, weisen sowohl B_{n1} als auch s das 1,1-Polynom als bestangepaßte Funktion aus (s. Tab. 65 und 66). Die Reaktion ist überwiegend sterisch gesteuert (s. Tab. 67).

Abb. 66 zeigt ein großes Verhältnis 2,4- zu 1,4-Dimeren bei geringen

sterischen Ansprüchen des Liganden, das sich bei größerer Raumerfüllung zugunsten des 1,4-Dimeren ändert. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, daß der Übergangszustand zum 2,4-Dimeren der sterisch gehindertere ist und sich damit bei nur geringen Raumansprüchen des Liganden besser ausbilden kann.

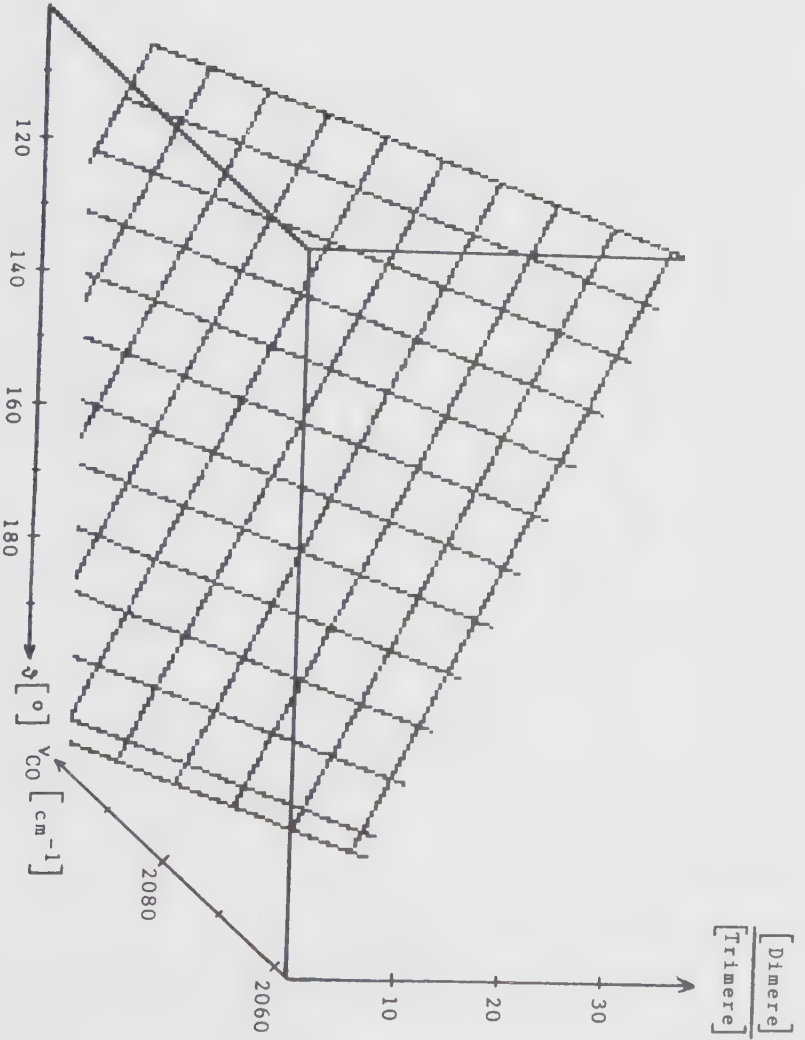


Abbildung 64: Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[\text{Dimere}]}{[\text{Trimere}]}$ von ϑ und ν bei $[L] : [K] = 6:1$

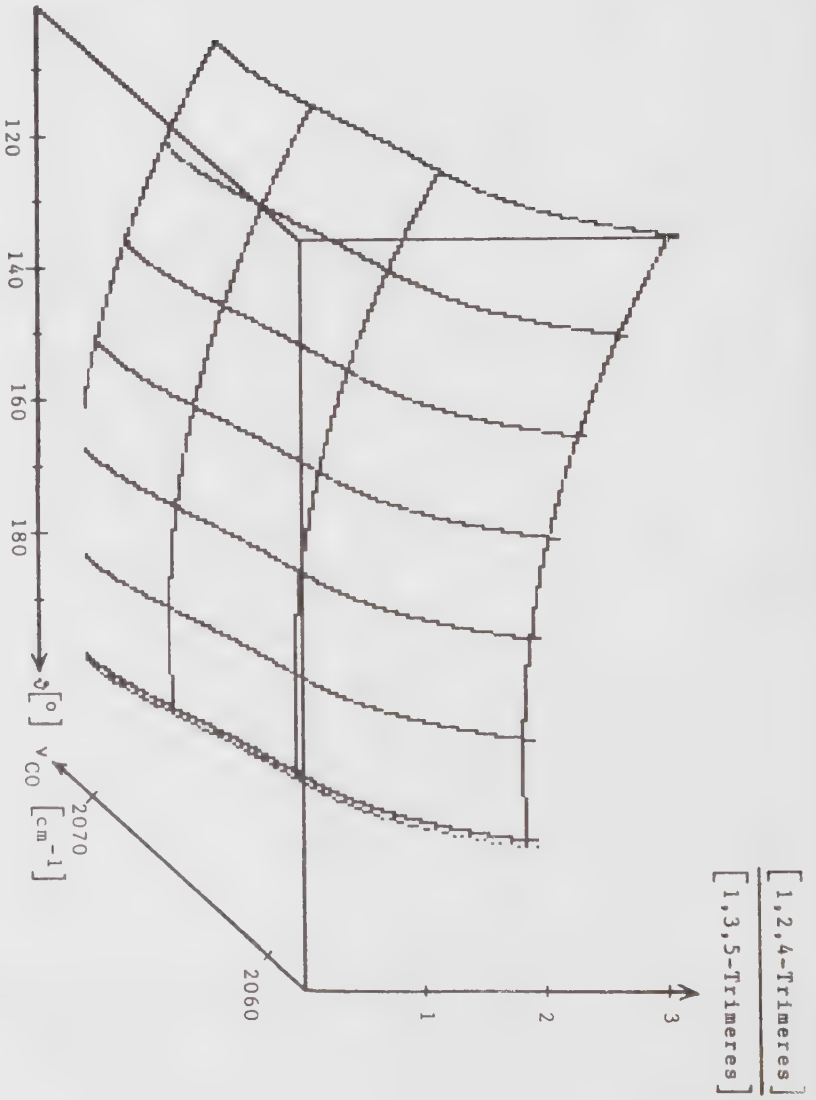


Abbildung 65: Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[1,2,4\text{-Trimeres}]}{[1,3,5\text{-Trimeres}]}$ von T und ν bei $[L] : [K] = 6:1$

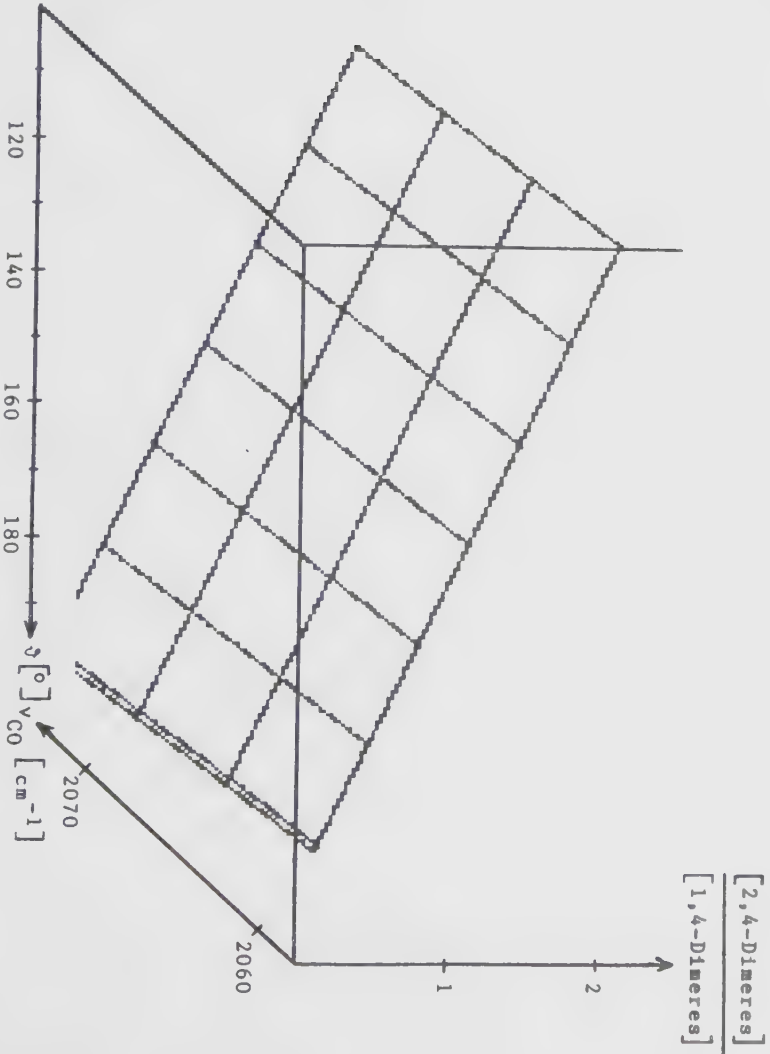


Abbildung 66: Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{[2,4\text{-Dimere}]}{[1,4\text{-Dimere}]}$ von φ und ν bei $[L] : [K] = 6:1$



1,2,4-Trimeres

Abb. 67: Bildung des cyclischen 1,2,4-Trimeren aus einer 1,4-disubstituierten Metallacyclopentadienstruktur



1,2,4-Trimeres

Abb. 68: Bildung des cyclischen 1,2,4-Trimeren aus einer 1,3-disubstituierten Metallacyclopentadienstruktur



1,3,5-Trimeres

Abb. 69: Bildung des cyclischen 1,3,5-Trimeren aus einer 1,3-disubstituierten Metallacyclopentadienstruktur

ANHANG

9. Mathematische Grundlagen der statistischen Auswertungen

9.1. Lineare Regression

9.1.1. Mittelwert, Standardabweichung, Irrtumswahrscheinlichkeit, Vertrauensgrenzen

Der Mittelwert $\bar{I}$ der Stichproben wird nach der Formel $1/n \sum_{i=1}^n I_i$ berechnet ³⁹⁾, die Standardabweichung s der Stichproben nach

$$\left[\sum (I_i - \bar{I})^2 / (n - 1) \right]^{0,5}.$$

Diese Größe wird auch als mittlerer Fehler der Einzelrechnung bezeichnet ⁴²⁾, s^2 auch als Varianz oder Streuung.

Da Mittelwert μ und Standardabweichung σ der Grundgesamtheit nicht bekannt sind, dient $s_T = s \cdot (n)^{-0,5}$ als Schätzgröße für σ_T , den mittleren oder Standardfehler des arithmetischen Mittelwertes ²⁸⁾. Der Streubereich von I ist das Intervall zwischen dem höchsten und niedrigsten Quotienten $Q = I_S / I_{iS}$ der 76 Meßwerte. Dabei bedeuten I_S Integrationswert des Substrates und I_{iS} Integrationswert des inneren Standards.

Der prozentuale Fehler errechnet sich zu $\pm (s_T \cdot 100) / \bar{I}$.

Der 95%-Vertrauensbereich (Konfidenzintervall) ist der Bereich, in dem mit 95%iger Wahrscheinlichkeit der unbekannte Mittelwert μ der Grundgesamtheit liegt ⁴³⁾, oder anders ausgedrückt, mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$ oder 5% erfaßt dieser Bereich den Parameter μ nicht. Im Falle der hier angenommenen, aber noch nicht nachgewiesenen normalverteilten Grundgesamtheit berechnen sich die Vertrauensgrenzen des Intervalls zu $\bar{x} \pm t \cdot s \cdot (n)^{-0,5}$, wobei $t_{n-1; \alpha}$ der Faktor der STUDENT-Verteilung ist ²⁹⁾, der Tabellenwerken entnommen werden kann ($t_{75; 0,05} \approx 1,9560$) ⁴⁰⁾.

9.1.2. Nullhypothese und Alternativhypothese

Mit statistischen Tests können zwei Grundgesamtheiten auf Unterschiede, nicht jedoch auf Übereinstimmung hinsichtlich eines bestimmten Parameters für eine bestimmte vorzugebende Irrtumswahrscheinlichkeit α getestet werden. Deswegen wird die Nullhypothese H_0 , wenn möglich, so formuliert, daß sie durch den Test widerlegt und das Gegenteil angenommen werden kann. Dies ist jedoch nicht immer

möglich.

Da Meßdaten praktisch immer mehr oder weniger von der Nullhypothese abweichen, muß zunächst vereinbart werden, von welcher Grenze an Unterschiede nicht mehr als zufällig, sondern als wesentlich oder signifikant angesehen werden sollen. Man kann z.B. die Forderung aufstellen, daß eine Wahrscheinlichkeit von (mindestens) 95% vorhanden sein muß. Die Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt somit fünf Prozent (Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$). Führt eine Prüfung der Nullhypothese "die zwei Grundgesamtheiten sind gleich" zur Feststellung eines Unterschieds, d.h. überschreitet die aus den Meßdaten errechnete Prüfgröße den kritischen Wert einer geeigneten Prüfverteilung, den man Tabellen entnehmen kann, wird die Nullhypothese abgelehnt und die Alternativhypothese "die Grundgesamtheiten unterscheiden sich" akzeptiert. Das Ergebnis oder der Unterschied wird als bedeutsam, signifikant oder als auf dem 5%-Niveau gesichert bezeichnet. Dies bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, daß H_0 falsch spezifiziert ist, mit 5% Irrtumswahrscheinlichkeit zurückgewiesen wird oder daß eine richtige Nullhypothese in 5% aller Fälle verworfen wird bzw. daß die beobachteten Unterschiede so selten durch Zufallsprozesse allein erzeugt werden, daß anzunehmen ist, der vorliegende Unterschied beruhe auf einem Unterschied der Grundgesamtheiten.

Signifikanz einer Teststatistik bedeutet lediglich, daß zunächst einmal nichts gegen die Ablehnung der Nullhypothese spricht, wobei aber die Irrtumswahrscheinlichkeit α berücksichtigt werden muß. Der Begriff der Signifikanz ist demnach keinesfalls mit einem sicheren Ergebnis im umgangssprachlichen Sinne gleichzusetzen. Er beinhaltet nur die Aussage, daß bei Erfüllung aller für die Anwendung des entsprechenden Tests notwendigen Voraussetzungen (z.B. normalverteilte Grundgesamtheit) ein derartiges Resultat nur in etwa $\alpha \cdot 100\%$ der Fälle zufällig auftritt ⁶⁹⁾.

Beim Prüfen von Hypothesen durch Tests sind zwei Fehlentscheidungen möglich:

- 1) die unberechtigte Ablehnung der (richtigen) Nullhypothese, Fehler erster Art genannt,
- 2) die unberechtigte Beibehaltung der (falschen) Nullhypothese (Fehler zweiter Art).

Die den beiden Fehlentscheidungen entsprechenden Wahrscheinlichkeiten bezeichnet man als Risiko I und II:

Risiko I, die Wahrscheinlichkeit, eine gültige Nullhypothese abzulehnen, ist gleich der Irrtumswahrscheinlichkeit α . Risiko II ist die Wahrscheinlichkeit, eine falsche Nullhypothese beizubehalten. Beide Fehler sind jedoch nicht unabhängig voneinander, und bei der Festsetzung von α ist es von entscheidender Bedeutung, ob das Begehen eines Fehlers erster oder zweiter Art gravierender ist. Ist es z.B. wichtiger, Risiko I - die Wahrscheinlichkeit α , eine gültige Hypothese abzulehnen -, möglichst klein zu halten, so wählt man ein kleines α (0,01 oder 0,001) und muß dabei ein größeres Risiko II - die Wahrscheinlichkeit β , ein falsches H_0 beizubehalten -, in Kauf nehmen. Ist die Fehlentscheidung zweiter Art folgenschwerer, setzt man $\alpha = 0,05$ oder 0,1³⁰⁾.

9.1.3. Vergleich einer empirischen Verteilung mit der GAUSS'schen Normalverteilung

a) mit Hilfe des CHI-QUADRAT-Testes³¹⁾

Da es keinen Test gibt, der ein H_0 der Art "Die Stichproben entstammen nicht einer normalverteilten Grundgesamtheit" verwerfen könnte, kann nur das Gegenteil ("Die Stichproben entstammen einer normalverteilten Grundgesamtheit") statistisch getestet werden. Eine fälschliche Beibehaltung der Nullhypothese stellte die Auswertung aller in dieser Arbeit betriebenen gaschromatographischen Messungen in Frage. Ein größeres Risiko, ein gültiges H_0 abzulehnen, kann dagegen eher akzeptiert werden. In diesem Test beträgt α daher 0,05 bzw. 0,1.

Die Durchführung des Tests sei anhand des in Kapitel 5 erläuterten Beispiels beschrieben. Der gesamte Streubereich der I-Werte wird für $n = 76$ in $k = 10$ Klassen der Breite $b = 0,0025$ aufgeteilt. Die Klassenmitte x ist jeweils die halbe Streifenbreite (Tab. 70, Spalte 2). Dann wird mit Hilfe einer Strichliste festgehalten, wieviele Meßwerte auf welche Klasse entfallen (Häufigkeit B, Spalte 3). Dann werden die Größen

$$\bar{x} = (\sum B \cdot x) / n, \quad s = \left[\sum B \cdot x^2 - (\sum B \cdot x)^2 / n \right] / (n - 1) \quad ^{0,5},$$

der Normierungsfaktor $Nf = n \cdot b / s$ und $z = |(x - \bar{x}) / s|$ errechnet (Spalte 4). Für jeden Abzissenwert z wird nun der Funktionswert $f(z)$ der Standardnormalkurve

$$f_{(z)} = (2\pi)^{-0,5} \cdot e^{(-z^2/2)}$$

berechnet und mit Nf multipliziert (Spalte 5). Die schwach besetzten Endklassen mit Erwartungshäufigkeiten $E = f_{(z)} \cdot Nf < 4$ müssen mit den benachbarten Klassen zusammengefaßt werden, wodurch sich die Zahl k der Klassen auf 9 verringert (Spalte 6).

Die Ausdrücke $(B - E)^2/E$ (Spalte 7) ergeben, kumulativ aufsummiert, $\hat{\chi}^2$. Zum Vergleich des errechneten Wertes mit dem Tabellenwert muß die Zahl ν der Freiheitsgrade bestimmt werden:

$$\nu = k - 1 - a,$$

wobei a die Zahl der geschätzten Parameter ist. In unserem Fall ist $a = 2$, da x und s geschätzt wurden, so daß $\nu = 9 - 1 - 2 = 6$.

Die zu überprüfende Nullhypothese H_0 lautet: "Die Stichproben entstammen einer normalverteilten Grundgesamtheit." Aus Tabellenwerten ⁴¹⁾ können für bestimmte ν und α die Signifikanzschranken der χ^2 -Verteilung abgelesen werden; z.B. $\chi^2_{6;0,05} = 12,59$.

Tabelle 70: χ^2 -Test auf Normalverteilung

Klassen- breite b	Klassen- mitte x	Häufig- keiten B	z	$f_{(z)} \cdot k$	E	$\frac{(B - E)^2}{E}$
0,1500-0,1525	0,15125	3	1,798	2,413	6,900	0,146
0,1525-0,1550	0,15375	5	1,397	4,577		
0,1550-0,1575	0,15625	13	0,997	7,395	7,395	4,249
0,1575-0,1600	0,15875	9	0,596	10,174	7,395	0,136
0,1600-0,1625	0,16125	10	0,195	11,922	7,395	0,310
0,1625-0,1650	0,16375	7	0,206	11,896	7,395	2,015
0,1650-0,1675	0,16625	10	0,606	10,110	7,395	0,001
0,1675-0,1700	0,16875	8	1,007	7,317	7,395	0,064
0,1700-0,1725	0,17125	7	1,408	4,510	7,395	1,375
0,1725-0,1750	0,17375	4	1,809	2,367	7,395	1,126
						$\hat{\chi}^2 = 9,422$

$$n = 76; b = 0,0025; \bar{x} = 0,1625; s = 6,238 \cdot 10^{-3}; Nf = 30,457$$

Hier ist $\hat{\chi}^2 < \chi^2_{6;0,05}$, so daß auf dem 5%-Niveau gegen die Nullhypothese nichts einzuwenden ist. Auf dem 1%- und 10%-Niveau ($\chi^2 = 16,81$ bzw. $10,62$) braucht H_0 ebenfalls nicht verworfen zu werden.

b) mit Hilfe des KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Tests ³⁴⁾

Die Güte der Anpassung einer beobachteten an eine theoretisch erwartete Verteilung kann ebenso mit dem KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Test geprüft werden. Dieser Test weist Abweichungen von der vermuteten Verteilungsform besser nach als der χ^2 -Test, wohingegen Verteilungsirregularitäten besser mit dem χ^2 -Test nachzuweisen sind. Man bestimmt die unter der Nullhypothese erwarteten absoluten Häufigkeiten E , bildet die Summenhäufigkeiten F_E dieser Werte und die Summenhäufigkeiten F_B der beobachteten absoluten Häufigkeiten B , bildet die Differenzen $F_B - F_E$ und dividiert die größte Absolut-Differenz durch den Stichprobenumfang n . Ist der Prüfquotient

$$\begin{aligned} \hat{D} &< 0,805 \cdot (n)^{-0,5} && \text{(für } n > 30 \text{ und } \alpha = 0,1) && \text{bzw. ist} \\ \hat{D} &< 0,886 \cdot (n)^{-0,5} && \text{(für } n > 30 \text{ und } \alpha = 0,05) && \text{oder} \\ \hat{D} &< 1,031 \cdot (n)^{-0,5} && \text{(für } n > 30 \text{ und } \alpha = 0,01), \end{aligned}$$

so gilt der Test als bestanden ³²⁾. Unser Beispiel ergibt die in Tab. 71 aufgeführten Werte.

Tab. 71: KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Test auf Normalverteilung

B	3	5	13	9	10	7	10	8	7	4
E	2,41	4,58	7,40	10,17	11,92	11,90	10,11	7,32	4,51	2,37
F_B	3	8	21	30	40	47	57	65	72	76
F_E	2,41	6,99	14,39	24,56	36,48	48,38	58,49	65,81	70,32	72,69
$ F_B - F_E $	0,59	1,01	<u>6,61</u>	5,44	3,52	1,38	1,49	0,81	1,68	3,31

Der Maximalwert von $|F_B - F_E|$ beträgt 6,61. Somit gilt:

$$D = |F_B - F_E| \cdot n^{-1} = 6,61 / 76 = 0,087.$$

Dieser Wert ist kleiner als die Werte der drei Testschranken, die

$$0,805 \cdot (76)^{-0,5} = 0,092 \quad \text{bzw.} \quad 0,886 \cdot (76)^{-0,5} = 0,10$$

bzw. $1,031 \cdot (76)^{-0,5} = 0,12$

betragen. Die Nullhypothese braucht nach diesem Test also weder auf dem 10%-, noch auf dem 5%- und 1%-Niveau abgelehnt zu werden.

c) mit Hilfe anderer Testverfahren

Eine Stichprobenverteilung wird weiterhin dann als angenähert normalverteilt betrachtet, wenn

$$0,9 < \bar{x} / \bar{x} < 1,1 \quad \text{und} \quad 3s < \bar{x} \quad \text{ist}^{31)}.$$

Der Mittelwert $\bar{x}$ in Tabelle 70 beträgt 0,1625.

Die Gleichung für den Median einer Verteilung, der diese in zwei gleichgroße Hälften teilt, lautet

$$\bar{x} = U + b \cdot \left[(n/2 - \sum f_U) / f_{\text{Median}} \right]^{90)}.$$

Hierin bedeuten U die untere Klassengrenze der Medianklasse, b die Klassenbreite, $\sum f_U$ die Summe der Häufigkeitswerte aller Klassen unterhalb der Medianklasse und f_{Median} die Anzahl der Werte in der Medianklasse. Für unser Beispiel ergeben sich folgende Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 0,160 + 0,0025 \cdot \left[(7612 - 30) / 10 \right] = 0,162. \\ 3s &= 3 \cdot 6,24 \cdot 10^{-3} = 1,87 \cdot 10^{-2} \quad (\text{s. Tab. 70}). \end{aligned}$$

Die Ungleichungen

$$0,9 < 0,1620/0,1625 (= 0,997) < 1,1 \quad \text{und} \quad 1,87 \cdot 10^{-2} < 0,1625$$

sind somit erfüllt, so daß auch nach diesem Test die Nullhypothese nicht abgelehnt zu werden braucht.

9.1.4. Prüfung der Linearität einer Regression mit Hilfe des F-Testes

Die zu testende Nullhypothese lautet: "Es liegt eine lineare Regression vor." Zur Prüfung dieser Hypothese wird nach einem in der Literatur angegebenen Verfahren³⁴⁾ zunächst die Prüfgröße $\hat{F}$ be-

rechnet. Zur Berechnung dieses Wertes muß die Zahl der Freiheitsgrade bestimmt und zum Vergleich mit dem entsprechenden Tabellenwert ein Signifikanzniveau festgelegt werden. Ist F größer als der Tabellenwert, muß H_0 verworfen werden. Dies ist z.B. für TMSO-phenylpropin in Tabelle 9 auf dem 10%-Niveau der Fall, nicht jedoch auf dem 5%- und 1%-Niveau. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die Behauptung "die Arrhenius-Auftragung für diese Verbindung ist linear" falsch ist, nicht mit 1% oder 5%, sondern allenfalls mit 10% Irrtumswahrscheinlichkeit zurückgewiesen werden kann.

9.2. Multiple nichtlineare Regression

9.2.1. Achsenabschnitt, Regressionskoeffizienten

Auch bei einer nichtlinearen Funktionsgleichung der Form

$$y = f(x, z) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + a_{n+1} z + a_{n+2} z^2 + \dots + a_{n+m} z^m \quad (0 \leq n, m \leq 5) \quad (1)$$

können die Koeffizienten a_0 bis a_{n+m} so bestimmt werden, daß die Meßpunkte möglichst wenig von den berechneten Funktionswerten abweichen, und zwar mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Nimmt man x und z als fehlerfrei vorgegebene (unabhängige) und y als abhängige Variable an, so muß die Summe der Abweichungsquadrate (Residuen) ein Minimum sein:

$$Q = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2 = \text{Min} \quad , \quad (2)$$

wobei $\hat{y}$ den y -Funktionswert darstellt.

Um diese Bedingung zu erfüllen, müssen die partiellen Ableitungen nach den Koeffizienten gleich Null sein:

$$\partial Q / \partial a_i = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, 10) \quad (3)$$

oder im einzelnen

$$\partial Q / \partial a_0 = 2 \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}) = 0 \quad \partial Q / \partial a_{n+1} = 2 \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}) z = 0$$

$$\begin{aligned} \partial Q / \partial a_1 &= 2 \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}) x_i = 0 \\ &\text{usw. bis} \qquad \qquad \qquad \text{usw. bis} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\partial Q / \partial a_n = 2 \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}) x_i^n = 0 \quad \partial Q / \partial a_{n+m} = 2 \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}) z_i^m = 0$$

Umgeformt entstehen daraus folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x_{i0}^0 + x_{i1}^1 + \dots + x_{in}^n + z_{i1}^1 x_{in+1}^0 + z_{i1}^2 x_{in+2}^0 + \dots + z_{im}^m x_{in+m}^0 &= y_i x_i^0 \\ &\text{usw. bis} \\ x_{i0}^n + x_{i1}^{n+1} + \dots + x_{in}^{n+m} + z_{i1}^1 x_{in+1}^n + z_{i1}^2 x_{in+2}^n + \dots + z_{im}^m x_{in+m}^n &= y_i x_i^n \\ &\text{und} \\ x_{i0}^0 z_{i1}^1 + x_{i1}^1 z_{i1}^1 + \dots + x_{in}^n z_{i1}^1 + z_{i1}^2 x_{in+1}^0 + z_{i1}^3 x_{in+2}^0 + \dots + z_{im}^m x_{in+m}^0 &= y_i z_{i1}^1 \\ &\text{usw. bis} \\ x_{i0}^0 z_{i1}^m + x_{i1}^1 z_{i1}^m + \dots + x_{in}^n z_{i1}^m + z_{i1}^{m+1} x_{in+1}^0 + z_{i1}^{m+2} x_{in+2}^0 + \dots + z_{im}^{n+m} x_{in+m}^0 &= y_i z_{i1}^m \end{aligned} \quad (5)$$

Zur Lösung dieses koeffizientensymmetrischen Gleichungssystems ("Normalgleichungen") müssen zunächst die Größen

$$x_i^0 \quad \dots \quad x_i^{n+m}, \quad z_i^0 \quad \dots \quad z_i^{n+m}$$

sowie die gemischten Summen aus x , y und z berechnet werden. Die Summen aus dem Gleichungssystem (5) können in Form zweier Matrizen geschrieben werden; die eine mit $n+m+1$ Spalten und Zeilen, die andere mit einer Spalte und $n+m+1$ Zeilen. Zu diesen Matrizen kann eine Lösungs-⁴⁶⁾ und eine Kehrmatrix⁴⁴⁾ berechnet werden. Die Lösungsmatrix ist gleich dem zu ermittelnden Koeffizientensatz a_0 bis a_{10} ⁴⁵⁾.

9.2.2. Standardabweichung s

Die Formel zur Berechnung von s lautet

$$s = \left[\sum (y_i - \hat{y})^2 / (n - u) \right]^{0,5} \quad (6)$$

wobei n die Zahl der Beobachtungen, u die Zahl der zu bestimmenden Unbekannten und (n - u) somit die Zahl der Freiheitsgrade (Zahl der überschüssigen Beobachtungen) ist.

Der mittlere Fehler der einzelnen Koeffizienten beträgt

$$s \cdot a_0 = s ([\alpha\alpha])^{-0,5}, \quad s \cdot a_1 = s ([\beta\beta])^{-0,5}, \quad \dots$$

wobei $[\alpha\alpha]$, $[\beta\beta]$, ... die Diagonalelemente der Kehrmatrix zur Normalmatrix bedeuten ⁴⁷⁾.

9.2.3. Nichtlineares Bestimmtheitsmaß B_{nl} ³⁵⁾

Diese Größe berechnet sich nach

$$B_{nl} = 1 - \left[\sum (y_i - \hat{y})^2 / \sum (y_i - \bar{y})^2 \right]$$

Der Zähler des Bruches stellt die Residuen (Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten y-Werten) des zu testenden Modells dar; der Nenner ist die Quadratsumme der Gesamtabweichungen vom Mittelwert, d.h., wenn überhaupt kein Modell* zugrunde gelegt wird. Der Zähler des Bruches nimmt den Wert null und der Gesamtausdruck damit den Wert eins an, wenn das Modell den Daten vollständig angepaßt ist. Sind die Residuen des Modells im Wert kleiner als die Quadratsumme der Gesamtabweichungen, fittet das Modell die Daten besser als "überhaupt kein Modell"; Bruch und Gesamtausdruck nehmen dann einen Wert zwischen null und eins an. Der Gesamtausdruck wird negativ, wenn die Anpassung des Modells noch schlechter ist als die des Mittelwertes.

* Als Modell bezeichnet man irgendeinen mathematischen Zusammenhang zwischen x, y (und z) wie z.B. lineare oder nichtlineare Regression oder eine GAUSS'sche Normalverteilung.

10. Computerprogramme mit Erläuterungen

1) DAT1

Mit diesem Programm können neue Dateien erstellt oder alte wieder aufgelistet werden, die, später von den Programmen KTK1, 2 und 3 aufgerufen, die nötigen Daten zur Berechnung der Kinetiken liefern. Abgespeichert werden GC-Integrationswerte von Monomeren und inneren Standards, die Zahl der Minuten, die vom Beginn der Reaktion bis zum Ziehen der jeweiligen Probe vergangen sind, sowie einige Konstanten, zu deren Berechnung und Verwendung sich bei den Erläuterungen zu KORR und KIN1, KIN2 und KIN3 nähere Hinweise finden.

2) NORM

Mit NORM werden Mittelwerte und Standardabweichungen für die in Kap. 5 durchgeführten GC-Messungen berechnet.

3) CHIQUA

Mit CHIQUA kann getestet werden, ob die in Kap. 9.1.3 durchgeführten GC-Messungen normalverteilt sind. Nach Eingabe von Klassenmitten x , -breiten b und Häufigkeiten B werden Mittelwert $\bar{x}$, Standardabweichung s , Normierfaktor N_f , Standardnormalvariable z , ihr Ordinatenwert $f(z) \cdot N_f$, Erwartungshäufigkeiten E etc. sowie die Testgröße $\hat{\chi}^2$ berechnet, durch deren Vergleich mit den Signifikanzschranken der χ^2 -Verteilung festgestellt werden kann, ob eine Normalverteilung der Daten vorliegt oder nicht.

4) KORR

Mit KORR werden Konzentrationen und Korrekturfaktoren bestimmt, die für die Kinetik-Auswertungen mit KTK1, 2 und 3 gebraucht werden, u.a. die Ausgangskonzentration c_0 an Monomerem, die Konzentration c_1 für eine kleine eingewogenen Menge Monomeres sowie zwei Gesamtkorrekturfaktoren

$$KG = m_{Mo} \cdot M_{iSt}^2 \cdot I_{iSt} \cdot Z_{Mo} / m_{iSt} \cdot M_{Mo}^2 / I_{Mo} / Z_{iSt} \quad (1)$$

für große wie für kleine Mengen Monomeres. Dabei bedeuten m die Masse [g], M die Molmasse [g/mol], Z die Zahl der C-Atome, I den GC-Integrations-Mittelwert im Ausgangsgemisch und die Indizes Mo und iSt "Monomeres" und "innerer Standard".

5) KTK3

KTK3 berechnet nach Einlesen von vier mit DAT1 erstellten Dateien, die u.a. GC-Integrationswerte von Monomerem und innerem Standard enthalten, den Quotienten

$$I = I_{\text{Monomer}} / I_{\text{innerer Standard}} \quad (2)$$

der bei Bedarf mit einer Verdunstungskorrektur der Form

$$I_k = I + VR \cdot t \cdot I_0 \quad (3)$$

versehen wird. Dabei stellt I_k den korrigierten I-Wert, I_0 den I-Wert zu Beginn der Reaktion, t die Zeit in Minuten und VR die Verdunstungsrate dar. Sind z.B. nach 300 Min. nur noch 75% Monomer, bezogen auf die Ausgangsmenge, vorhanden, so gilt: $VR = 0,25/300$. Im Falle eines gleichbleibenden Gesamtkorrekturfaktors für große und kleine Mengen Monomer wird $[Mon]_t$ nach

$$[Mon]_t = I_k \cdot 1000 \cdot m_{iSt} \cdot KG / V_g / M_{iSt} \quad (4)$$

berechnet, wobei V das Gesamtvolumen des Reaktionsansatzes ist. Bei je nach $[Mon]_t$ wechselnder Korrektur gilt

$$[Mon]_t = ST \cdot KG_k + (I_k \cdot KG_g \cdot (KG_g - KG_k) \cdot ST - c_1) / (c_0 - c_1) \quad (5)$$

wobei KG_g und KG_k die Einwaagen einer großen und kleinen Menge an Monomerem und $ST = 1000 \cdot m_{iSt} / V_g / M_{iSt}$ sind.

Außer c_t in mol/l und Prozent werden die Größen $\ln(c_0/c_t)$, $(c_t^{-1} - c_0^{-1})$ und $(c_t^{-2} - c_0^{-2})$, die Ordinatenausdrücke für Zeit-Umsatz-Kurven und Reaktionen erster, zweiter und dritter Ordnung, berechnet. Mit jedem dieser vier Ausdrücke und t kann eine Regressionsrechnung durchgeführt werden, bei der eine lineare (a), exponentielle (b), logarithmische (c) oder Potenz-Funktion (d) als Ausgleichskurve durch die Meßpunkte angepaßt wird. Dabei werden die Regressionskonstanten a und b und das Bestimmtheitsmaß r^2 nach folgenden Formeln berechnet:

$$Q_t = \sum t^2 - (\sum t)^2 / n \quad ; \quad Q_y = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n \quad (6)$$

$$Q_{ty} = \sum yt - \sum y \cdot \sum t / n \quad ; \quad r^2 = (Q_{ty})^2 / (Q_t \cdot Q_y) \quad (7)$$

$$a = Q_{ty} / Q_t \quad ; \quad b = \sum y / n - a \cdot \sum x / n \quad (8)$$

Dabei werden für t und y eingesetzt:

a) t und OA b) t und ln OA c) ln t und OA d) ln t und ln OA
(OA: einer der obigen vier Ordinatenausdrücke)

Bei einer geringen Zahl von Meßwertepaaren unterschätzt r^2 den Korrelationskoeffizienten. Als verbesserte Schätzgröße berechnet KTK3 deswegen r^* :

$$r^* = r \cdot \left[1 + (1 - r^2) / (2(n - 3)) \right] \quad (9)$$

Weiterhin werden die Varianzen

$$s_t = \left[Q_t / (n - 1) \right]^{0,5} \quad ; \quad s_y = \left[Q_y / (n - 1) \right]^{0,5} \quad (10)$$

$$s_{y.t} = \left[(Q_y - a \cdot Q_{xy}) / (n - 2) \right]^{0,5} \quad ; \quad s_b = s_{y.t} \cdot (Q_x)^{-0,5} \quad (11)$$

$$s_a = s_{y.t} \cdot \left[n^{-1} + ((\sum x / n)^2 / Q_t) \right]^{0,5} \quad (12)$$

und die Prüfgröße der F-Verteilung

$$\hat{F} = r^2 (n - 2) / (1 - r^2) \quad (13)$$

berechnet. Mit Hilfe von r^2 und $\hat{F}$ ist es möglich festzustellen, ob die Auftragung erster, zweiter oder dritter Ordnung einer Geraden am besten angepaßt ist und ob die Hypothese, "es handelt sich um eine lineare Regression", aufrechterhalten werden kann.

Zur Veranschaulichung der Zahlenwerte kann jeder der vier obigen Ordinatenausdrücke auch in einem Koordinatensystem gegen t als Abszisse aufgetragen werden, sowohl in Form von Punkten als auch einer Ausgleichsgeraden, die durch diese Punkte gelegt wird.

6) KTK1

Das Programm KTK1 erstellt eine Differenzentabelle und eine Tabelle der Reaktionsordnungen²¹⁾. Erstere ist ein System dividierter Differenzen erster bis vierter Ordnung, das erste Rückschlüsse auf

die innere Konsistenz der Meßdaten und damit auf "Ausreißer" zuläßt:

a) dividierte Differenzen erster Ordnung:

$$\begin{aligned}\Delta^1 c_0 &= (c_1 - c_0) / (t_1 - t_0) \\ \Delta^1 c_1 &= (c_2 - c_1) / (t_2 - t_1) \\ \Delta^1 c_2 &= (c_3 - c_2) / (t_3 - t_2) \text{ usw.}\end{aligned}$$

b) dividierte Differenzen zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned}\Delta^2 c_0 &= (\Delta^1 c_1 - \Delta^1 c_0) / (t_2 - t_0) \\ \Delta^2 c_1 &= (\Delta^1 c_2 - \Delta^1 c_1) / (t_3 - t_1) \text{ usw.}\end{aligned}$$

c) dividierte Differenzen dritter Ordnung:

$$\Delta^3 c_0 = (\Delta^2 c_1 - \Delta^2 c_0) / (t_3 - t_0) \text{ etc.}$$

Ebenso ist eine Abschätzung der Reaktionsordnung möglich. Bei einer Reaktion, die streng nach zweiter Ordnung verläuft, müssen die Differenzen erster Ordnung um einen konstanten Betrag monoton steigen, die zweiter Ordnung monoton fallen, die dritter Ordnung konstant und die vierter Ordnung gleich null sein. Ist dies nicht der Fall, können die Ausgangsdaten durch Glättung der Differenzen aller Ordnungen der Idealkurve besser angepaßt werden.

Die Reaktionsordnungen werden zwischen sämtlichen Meßpunkten einer Meßreihe nach der Formel

$$n = 1 + \left[\ln(\tau'/\tau) / \ln(c/c') \right] \quad (14)$$

berechnet ²²⁾, wobei τ, τ' Reaktionszeiten und c, c' Konzentrationen sind.

7) KTK2

KTK2 führt mit den von KTK3 berechneten Geschwindigkeitskonstanten und den zugehörigen Reaktionstemperaturen abermals eine Regressions- und Fehlerrechnung durch, bei der dieselben statistischen Größen wie in KTK3 berechnet werden. Es besteht die Möglichkeit, diese Größen auch für andere, nicht gemessene Temperaturen zu extrapolieren.

8) KINE

KINE berechnet und zeichnet auch Ausgleichskurven exponentieller Art durch gegebene Punkte.

9) LIGST1

LIGST1 normiert nach Eingabe der GC-Intensitätswerte von maximal 5 Substanzen, einem inneren Standard und Korrekturfaktoren beliebig wählbare Substanzkombinationen auf 100% und berechnet den Prozentanteil der Einzelsubstanzen.

10) LIGST-ZEICHN

Dies Programm trägt mit LIGST1 ermittelte Prozentgehalte mit verschiedenen Symbolen in einem Koordinatensystem gegen $\log([\text{Ligand}] / [\text{Komplex}])$ -Werte auf.

11) LIGST2

LIGST2 dient zum Einlesen und Abspeichern der x,y,z-Wertetripel sowie zum Erstellen der in Kapitel 9.2.1 beschriebenen Matrizen.

12) EX.LIGST2

Dies Programm erstellt, zusammengemischt mit LIGST2, automatisch die 35 benötigten Matrizen.

13) MATRIX

berechnet Kehr- und Lösungsmatrix zu der mit LIGST2 erstellten Matrix und speichert die Lösungsmatrix in einer Datei ab. Diese Matrix ist identisch mit dem Koeffizientensatz a_0 bis a_{10} in Kap. 10.2.1, Gleichung (1).

14) EX.MATRIX

übernimmt, zusammengemischt mit MATRIX, dessen automatische Durchführung (Berechnung und Abspeichern von 35 Lösungsmatrizen).

15) LIGST3

berechnet nichtlineare Bestimmtheitsmaße, Varianzen und Teilsteuerungsweiten für die mit LIGST2 abgespeicherten Wertetripel und den mit MATRIX errechneten Koeffizientensatz.

16) EX.LIGST3

übernimmt, zusammengemischt mit LIGST3, die automatische Durchführung von LIGST3.

17) GLEICHUNG

berechnet zu den x- und z-Werten der Wertetripel die zugehörigen Funktionswerte sowie Maximal-, Minimal- und andere gewünschte x-, y- und z-Werte zur Festlegung der Grenzen des Zeichenprogramms SURFACE PLOTTER.

18) SURFACE PLOTTER

zeichnet zu gegebenen Funktionsgleichungen des Typs $y = f(x, z)$ perspektivische Flächen. Da die Zeichnung einer Fläche bis zu mehreren Stunden dauern kann, empfiehlt sich zur Beschleunigung eine Übersetzung des Programms in Maschinensprache mit Hilfe eines Compilierungsprogramms.

19) KOEFFLÖSCH. und MATRLÖSCH.

löschen größere Matrix- und Koeffizienten-Dateien.

20) ZEICHNEN

erstellt u.a. die Abbildungen 19 - 28.

Nachfolgend sind die wichtigsten der verwendeten Programme aufgelistet.

Dabei steht das Grad-Zeichen ($^{\circ}$) für das Potenzieren: $2^{\circ} 3 = 2^3$.

Die Editier-Befehle sind für einen TOSHIBA-Matrixdrucker, Typ PA 7251 E mit einem Vollgraphik-Parallel-Drucker-Interface ausgelegt.

```

5  REM  KTK2
99  DIM AA(10): DIM LN(10): DIM HF(10): DIM DH(10): DIM DS(10): DIM
    AB(10): DIM T1(10): DIM T2(10): DIM DG(10): DIM A1(10)
100 XZ = 273.16:XC% = 1:XB% = 6:DC$ = CHR$(4):XA% = 0:XZ% = 9:LO
    = 2.302585093:IG = 8.3143:KO = 5.665139E10
105  FOR I = XA% TO XZ%:AA(I) = XA%:LN(I) = XA%:HF(I) = XA%:DH(I) =
    XA%:DS(I) = XA%:AB(I) = XA%:T1(I) = XA%:T2(I) = XA%:DG(I) = XA%:A1
(I) = XA%: NEXT
106  HOME : VTAB 10: PRINT "Geschw.-konstanten von Datei holen" TAB
( 37)"(1)": PRINT "selbst eintippen (Ende:0)" TAB( 37)"(2)": GET
A$: PRINT A$:AY% = VAL (A$): ON AY% GOTO 110,6000
110  PRINT DC$"OPEN STEIGUNG"
120  FOR I = 0 TO 9: PRINT DC$"READ STEIGUNG": INPUT MM: PRINT DC$:
    IF MM = 0 THEN 140
130  AA(I) = MM: NEXT
140  PRINT DC$"CLOSESTEIGUNG"
150  HOME : VTAB 10: FOR I = XA% TO XZ%: IF AA(I) > XA% THEN PRINT
    "Temp. in Gr. Celsius zur Geschw.-konst.AA("I")="AA(I): INPUT AB(I
):T1(I) = AB(I) + XZ:T2(I) = 1 / T1(I):A1(I) = LOG (AA(I)):LN(I) =
    LOG (AA(I) / T1(I)) / LO + XB%
151  IF AA(I) < = 0 THEN PRINT "Die Geschw.-konst.AA("I")="AA(I)"
kann nicht berücksichtigt werden, da Log.-Bildung nicht möglich.":
GET A$
152  IF AA(I + 1) = XA% THEN 180
160  NEXT
180  HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgabe Geschw.-konst.,(rez.) Temp.etc.
": PRINT : PRINT "auf Bildschirm" TAB( 35)"(1)": PRINT TAB( 15)"un
d Drucker" TAB( 35)"(2)": PRINT "weitergehen" TAB( 35)"(3)": GET A$
: PRINT A$:AY% = VAL (A$): ON AY% GOTO 200,210,250
200  II% = 1: GOTO 220
210  II% = 2: PR# 1
220  HOME : VTAB 10: PRINT "Geschw.-konst" TAB( 15)"Temp.(C)" TAB(
24)"Temp.(K)" TAB( 33)"re. Temp.(K°-1)" TAB( 15)"ln k" TAB( 27)"lo
g(k/T)+"XB%: PRINT
230  FOR I = XA% TO XZ%: PRINT AA(I) TAB( 18)AB(I) TAB( 24)T1(I) TA
B( 33)T2(I) TAB( 12)A1(I) TAB( 27)LN(I): IF AA(I + XC%) = XA% THEN
247
240  NEXT
247  XD% = I: IF II% = 1 THEN GET A$
248  IF II% = 2 THEN

```

```

249 GOTO 180
250 RR% = XA%
251 HOME : VTAB 10: PRINT "Mit welchen Konst. soll d. Regression d
urchgef. werden?": PRINT : PRINT TAB( 7)"mit allen" TAB( 35)"(1)":
PRINT "nicht" TAB( 35)"(2)": GET A$: PRINT A$:AY% = VAL (A$): ON A
Y% GOTO 300,330
300 S1 = 0:S2 = 0:S3 = 0:S4 = 0:S5 = 0:N% = 0
310 FOR I = XA% TO XZ%: IF AA(I) = 0 THEN 410
315 GOSUB 5000: IF T2(I + 1) = 0 THEN I = I + 1
320 NEXT : GOTO 410
330 S1 = 0:S2 = 0:S3 = 0:S4 = 0:S5 = 0:N% = 0
340 PRINT "Welcher Index wird berücksichtigt?": INPUT "(Feierabend
:10)":I: IF I = 10 THEN 410
360 GOSUB 5000: GOTO 340
410 Q1 = S3 - S1 ^ 2 / N%:Q2 = S4 - S2 ^ 2 / N%:Q3 = S5 - S2 * S1 /
N%:BE = Q3 / Q1:AH = (S2 - BE * S1) / N%:RK = Q3 ^ 2 / Q1 / Q2:FD
= RK * (N% - 2) / (1 - RK): IF N% < > 3 THEN RS = SQR (RK) * (1 +
(1 - RK) / (2 * (N% - 3)))
419 IF N% > 2 THEN SP = SQR ((Q2 - BE * Q3) / (N% - 2))
420 SX = SQR (Q1 / (N% - 1)):SY = SQR (Q2 / (N% - 1)):SB = SP /
SQR (Q1):SA = SB * SQR (S3 / N%)
425 HOME : VTAB 10: PRINT "Eingabe weiterer Temp., für die die": P
RINT "Größen berechnet werden sollen?": PRINT "(ja:1 n
ein:2)": GET A$: PRINT A$:AY% = VAL (A$): ON AY% GOTO 6500,430
430 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausg. der Regressionsdaten": PRINT : PR
INT "auf d. Bildsch." TAB( 35)"(1)": PRINT "auf d. Drucker" TAB( 35
)"(2)": PRINT "ohne Ausgabe weiter" TAB( 35)"(3)": GET A$: PRINT A$
:AY% = VAL (A$): ON AY% GOTO 440,450,499
440 AY% = 1: GOTO 460
450 AY% = 2: PR# 1
460 HOME : VTAB 10: PRINT "Steigung="BE" Achsenabschn.="AH" R-Qu
adrat="RK: PRINT "R-Stern="RS" F-Dach="FD" Sx="SX: PRINT "Sy="SY"
Sy.x="SP" Sb="SB: PRINT "Sa="SA
461 IF N% < 3 THEN PRINT "Sy.x,Sb u. Sa nicht angebbbar,da durch 0
dividiert wird."
462 IF N% < 4 THEN PRINT "R-Stern nicht angebbbar, da durch Null d
ividiert wird."
470 IF AY% = 1 THEN GET A$
480 IF AY% = 2 THEN PR# 0
498 GOTO 430

```

```

499 EA = BE * ( - IG)
500 FOR I = XA% TO XZ%: IF AA(I) = 0 THEN 550
510 HF(I) = (A1(I) + EA * T2(I) / IG) / LO:DH(I) = EA - IG * T1(I):
DS(I) = IG * (LO * HF(I) - LOG (KO * T1(I))):DG(I) = DH(I) - T1(I)
  * DS(I): IF T2(I + 1) = 0 THEN I = I + 1
520 NEXT
550 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausg. v. Akt.-energ.,Freq.-fakt., Akt.-
enth. u.-entr.": PRINT : PRINT "auf Bildschirm" TAB( 35)"(1)": PRIN
T TAB( 16)"u. Drucker" TAB( 35)"(2)": PRINT "weitergehen" TAB( 35)
"(3)"
570 GET A$: PRINT A$:AY% = VAL (A$): ON AY% GOTO 585,580,630
580 PR# 1:II% = 2: GOTO 590
585 II% = 1
590 HOME : VTAB 10: PRINT "Akt.-energie="EA: PRINT : PRINT "Temp."
TAB( 8)"Freq.-fakt." TAB( 20)"delta H" TAB( 35)"delta S" TAB( 10)"
delta C"
595 FOR I = XA% TO XZ%: IF I = XD% + XC% THEN PRINT "weitere, ext
rapolierte Größen:"
600 PRINT AB(I) TAB( 8)HF(I) TAB( 20)DH(I) TAB( 35)DS(I) TAB( 10)D
G(I): IF AA(I + 1) = XA% THEN 620
610 NEXT
620 IF II% = 1 THEN GET A$
621 IF II% = 2 THEN PR# 0
622 GOTO 550
630 RR% = XC%: HOME : VTAB 10: PRINT "Regressionrechn. log(k/T) geg
en 1/T ?": PRINT "J(a)/N(ein)": GET A$: IF A$ = "N" THEN 1000
640 RR% = XC%: GOTO 251
1000 HOME : VTAB 10: PRINT "neu starten" TAB( 35)"(1)": PRINT "neu
e Temp. einlesen" TAB( 35)"(2)": PRINT "neue Regr.-rechnung" TAB( 3
5)"(3)": PRINT : PRINT "1.Progr.-hälfte neu laden" TAB( 35)"(4)"
1010 GET A$: PRINT A$:AY% = VAL (A$): ON AY% GOTO 105,150,250,650

1020 PRINT DC$"RUNKTK1"
4000 END
5000 N% = N% + 1:S1 = S1 + T2(I):S3 = S3 + T2(I) ° 2
5001 IF RR% = XA% THEN S2 = S2 + A1(I):S4 = S4 + A1(I) ° 2:S5 = S5
+ T2(I) * A1(I): RETURN
5002 IF RR% = XC% THEN S2 = S2 + LN(I):S4 = S4 + LN(I) ° 2:S5 = S5
+ T2(I) * LN(I): RETURN

```

```
6000 HOME : VTAB 10: FOR I = XA% TO XZ%: PRINT I + XC%". Geschw.-k
onstante:" : INPUT AA(I): IF AA(I) = XA% THEN 150
6010 NEXT : GOTO 150
6500 HOME : VTAB 10: FOR I = XD% + XC% TO XZ%: INPUT "Eingabe Temp
.(C),(Ende=1000):";AB(I): IF AB(I) = 1000 THEN 6520
6510 T1(I) = AB(I) + XZ:T2(I) = XC% / T1(I):AA(I) = EXP (BE * T2(I
) + AH):A1(I) = LOG (AA(I)):LN(I) = LOG (AA(I) / T1(I)) / LO + XB
%: NEXT
6520 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgabe der extrapolierten Daten auf":
PRINT "Bildschirm" TAB( 35)"(1)": PRINT "Bildschirm u. Drucker" TA
B( 35)"(2)": PRINT "weitergehen" TAB( 35)"(3)": GET A$: PRINT A$:AY
% = VAL (A$): ON AY% GOTO 6525,6530,430
6525 II% = XC%: GOTO 6540
6530 II% = 2: PR# 1
6540 HOME : VTAB 10: PRINT "weitere, extrapolierte Größen:"
6550 FOR I = XD% + XC% TO XZ%: PRINT AA(I) TAB( 18)AB(I) TAB( 24)T
1(I) TAB( 33)T2(I) TAB( 12)A1(I) TAB( 27)LN(I): IF AA(I + XC%) = XA
% THEN 6570
6560 NEXT
6570 IF II% = XC% THEN GET A$
6575 IF II% = 2 THEN PR# 0
6580 GOTO 6520
```

5 REM KTK 3

100 DIM AA(17): DIM AB(17): DIM AC%(17): DIM AD(17): DIM AE(17)
: DIM IT(17): DIM CA(17): DIM CB(17): DIM CC(17): DIM CD(17): DI
M IG(17): DIM CT(17): DIM CP(17): DIM O1(17): DIM O2(17): DIM O3
(17): DIM AF(17): DIM KN(17): DIM BE(9)

105 DC\$ = CHR\$(4):DD\$ = CHR\$(9):XA% = 0:XZ% = 17:XM% = 186:X
W% = - 16304:XU% = - 16299:XT% = - 16303:XS% = - 16300:XV% =
191:XR% = 188:XO = .775:XQ% = 187:YN% = 279

106 I% = - 1:A% = 1000:XP% = 1200:XK% = 6:XI% = - 61:XH% = 184
:XL% = 3:XZ = - 8.2:XF% = 360:XC% = 1:XB% = 5:YZ% = 27:YY% = 11
4:YX% = 102:YZ = 10.5:DF = 1

110 HOME : VTAB 10: PRINT "Zu bearbeitende Dateinummern von": P
RINT "Mon., i.Std.,Min. u. Konst. bitte eingeben.": PRINT "Bei g
leichbleibenden Nummern 0 drücken": GET A\$: HOME : VTAB 10: PRIN
T "Ist die Datendiskette eingelegt?": GET A\$

130 HOME : VTAB 10: PRINT "AUFRUF VON DATEIEN": INPUT "Dateinum
mer des Monomeren:":MM: IF MM = 0 THEN 160

131 IF MM < > XA% THEN FOR I = XA% TO XZ%:AA(I) = XA%: NEXT

140 PRINT DC\$"OPEN DATEI"MM

150 FOR I = XA% TO XZ%: PRINT DC\$"READ DATEI"MM: INPUT A: PRINT
DC\$: IF A = 0 THEN 155

152 AA(I) = A: NEXT

155 PRINT DC\$"CLOSE DATEI"MM

160 INPUT "Dateinummer des inneren Standards:":MM: IF MM = 0 TH
EN 200

161 IF MM < > XA% THEN FOR I = XA% TO XZ%:AB(I) = XA%: NEXT

170 PRINT DC\$"OPEN DATEI"MM

180 FOR I = XA% TO XZ%: PRINT DC\$"READ DATEI"MM: INPUT A: PRINT
DC\$: IF A = 0 THEN 195

190 AB(I) = A: NEXT

195 PRINT DC\$"CLOSE DATEI"MM

200 INPUT "Dateinummer der Minuten:":MM: IF MM = 0 THEN 250

201 IF MM < > XA% THEN FOR I = XA% TO XZ%:AC%(I) = XA%: NEXT

210 PRINT DC\$"OPEN DATEI"MM

220 FOR I = XA% TO XZ%: PRINT DC\$"READ DATEI"MM: INPUT A: PRINT
DC\$: IF A = 0 THEN 240

230 AC%(I) = A: NEXT

240 PRINT DC\$"CLOSE DATEI"MM

250 INPUT "Dateinummer der Konstanten:":MM: IF MM = 0 THEN 300

```

251 IF MM < > XAZ THEN FOR I = XAZ TO 10:AE(I) = XAZ: NEXT
260 PRINT DC$"OPEN DATEI"MM
270 FOR I = XAZ TO XZ%: PRINT DC$"READ DATEI"MM: INPUT A: PRINT
   DC$: IF A = 0 THEN 290
280 AE(I) = A: NEXT
290 PRINT DC$"CLOSE DATEI"MM
300 PRINT "Sollen Daten aufgelistet werden?": PRINT "(ja:1
      nein:2)": GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO
34300,349
349 FOR I = XAZ TO XZ%:AD(I) = XAZ:IT(I) = XAZ:CA(I) = XAZ:CB(I)
) = XAZ:CC(I) = XAZ:CD(I) = XAZ:IG(I) = XAZ:CT(I) = XAZ:CP(I) =
XAZ:O1(I) = XAZ:O2(I) = XAZ:O3(I) = XAZ:AF(I) = XAZ:KN(I) = XAZ:
NEXT
350 HOME : VTAB 10:: PRINT "Verdunstungskorrektur?": PRINT "(ja
:1      nein:2)": GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$):ST = A% *
   AE(8) / AE(6) / AE(7)
360 FOR I = XAZ TO XZ%: IF AB(I) = XAZ THEN 400
365 IT(I) = AA(I) / AB(I): IF AY = XC% THEN IT(I) = IT(I) + AE(X
L%) * AC%(I) * IT(XAZ)
370 IF AE(XAZ) = AE(XC%) OR AE(5) = AE(4) THEN KN(I) = ST * AE(
XC%):CT(I) = KN(I) * IT(I): GOTO 373
372 KN(I) = ST * (((AE(XC%) - AE(XAZ)) * ((IT(I) * AE(XC%) * ST)
- AE(4)) / (AE(5) - AE(4))) + AE(XAZ)):CT(I) = IT(I) * KN(I)
373 CP(I) = CT(1) * 100 / AE(5):O2(I) = XC% / CT(I) - XC% / AE(5
):O3(I) = CT(I) ° - 2 - AE(5) ° - 2: IF CT(I) > XAZ THEN O1(I)
= LOG (AE(5) / CT(I))
374 NEXT
400 HOME : VTAB 10: PRINT "Differenzen,Reakt.-ordn." TAB( 35)"(
1)": PRINT "Konz.,Zahlenwerte 1.,2.,3.Ordn." TAB( 35)"(2)": PRIN
T "Zeit-Umsatz-Kurve" TAB( 35)"(3)": PRINT "Auftr. 1.Ordn." TAB(
35)"(4)": PRINT "      2." TAB( 35)"(5)"
405 PRINT "      3." TAB( 35)"(6)": PRINT "Regr.-rechn." TAB(
35)"(7)": PRINT "Ausgleichskurven" TAB( 35)"(8)": PRINT "Bild od
. 2.Progr.-teil laden" TAB( 35)"(9)"
410 GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 540,650,414,411
,412,413,1300,1400,1640
411 JX% = 2: GOTO 800
412 JX% = XL%: GOTO 800
413 JX% = 4: GOTO 800
414 JX% = XC%: GOTO 800
650 HOME : VTAB 10: PRINT "KONZENTRATIONEN, ORDINATENAUSDRÜCKE
1.,2. U. 3.ORDNUNG": PRINT : PRINT "Ausgabe auf Bildschirm" TAB(

```



```
36)"(1)": PRINT "Ausgabe auf Drucker" TAB( 36)"(2)": PRINT "zur
ück zum Dateneinlesen" TAB( 36)"(3)": PRINT "weitergehen" TAB( 3
6)"(4)"
660 GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 670,680,110,800
670 II = XC%: GOTO 690
680 II = 2
690 MM% = 4:NN = .5:NM% = 10:X = FRE (0)
700 FOR I = XA% TO XZ%: IF AA(I) = 0 THEN 725
710 CT(I) = INT (CT(I) * NM% ° MM% + NN) / INT (NM% ° MM% + NN
):CP(I) = INT (CP(I) * NM% + NN) / INT (NM% + NN):O1(I) = INT
(O1(I) * NM% ° MM% + NN) / INT (NM% ° MM% + NN):O2(I) = INT (
O2(I) * NM% ° MM% + NN) / INT (NM% ° MM% + NN)
720 O3(I) = INT (O3(I) * NM% ° MM% + NN) / INT (NM% ° MM% + NN
):IT(I) = INT (IT(I) * NM% ° MM% + NN) / INT (NM% ° MM% + NN):
KN(I) = INT (KN(I) * NM% ° MM% + NN) / INT (NM% ° MM% + NN): N
EXT
725 IF II = 2 THEN PR# 1
730 PRINT "I Mon" TAB( 7)"I iSt." TAB( 13)"IM/IST" TAB( 19)"Kor
rfkt." TAB( 27)"Ct" TAB( 36)"Ct(%)" TAB( 3)"In Co/Ct" TAB( 15)"1
/Ct-1/Co" TAB( 28)"1/Ct°2-1/Co°2": PRINT TAB( 43)"(1.Ordn.)" TA
B( 15)"(2.Ordn.)" TAB( 28)"(3.Ordn.)": PRINT
740 FOR I = XA% TO XZ%: PRINT AA(I) TAB( 7)AB(I) TAB( 13)IT(I)
TAB( 19)KN(I) TAB( 27)CT(I) TAB( 36)CP(I) TAB( 43)O1(I) TAB( 15)
O2(I) TAB( 28)O3(I): IF II = XC% THEN PRINT
750 IF AA(I + 1) = 0 THEN JX% = 1: GET A$: GOTO 800
760 NEXT : IF II = XC% THEN GET A$
761 IF II = 2 THEN PR# 0
780 JX% = XC%: GOTO 650
800 HOME : VTAB 10: IF JX% = 1 THEN PRINT "ZEIT-UMSATZ-KURVE i
n Punktform"
810 IF JX% XC% THEN PRINT "AUFTR."JX% - XC%".ORDN. in Punkt f
orm"
820 PRINT "Zeichnen u. Ausgabe auf Bildschirm" TAB( 37)"(1)": P
RINT TAB( 21)"auf Drucker" TAB( 37)"(2)": PRINT "zurück zum Dat
eинlesen" TAB( 37)"(3)": PRINT "weitergehen" TAB( 37)"(4)": PR
INT "Bild abspeichern (nach vorherigem Zeichnen)" TAB( 37)"(5)"
830 PRINT "1 Abt. zurück" TAB( 37)"(6)": GET A$: PRINT A$:AY =
VAL (A$): ON AY GOTO 850,860,110,1250,840,650
840 GOSUB 33200: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%: GOTO 800
850 II = XC%: GOSUB 36500: GOTO 1099
860 II = 2: GOSUB 36500
```

```

1099 XD% = XA%:S1 = XA%:S2 = XA%:S3 = XA%:S4 = XA%:S5 = XA%:X =
FRE (0)
1100 FOR I = XA% TO XZ%: IF AC%(I) = XA% THEN 1140
1110 X1 = AC%(I) * XO: IF JX% = XC% THEN Y1 = ABS (CP(I) * DF *
1.7 - XM%)
1111 IF JX% = 2 THEN Y1 = DF * O1(I) * XI% + XH%
1112 IF JX% = XL% THEN Y1 = DF * O2(I) * XZ + XR%
1113 X2% = X1 - XC%:Y2% = Y1 - XC%:X3% = X1 + XC%:Y3% = Y1 + XC%
: IF X1 > XA% AND Y1 > XA% THEN GOSUB 37000
1115 X1% = X1:Y1% = Y1: IF X2% < XA% OR Y2% < XA% OR Y3% > XV% O
R X3% > XN% THEN XG% = 2: NEXT
1130 ON JK% GOSUB 36000,36060,36020,36040,36080,36100,36120: NE
XT
1140 IF II = XC% THEN GET A$
1200 POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%: HOME : IF XG% = 2 THEN VTAB 1
0: PRINT "Grenzen d. Graphik überschritten. Nicht alle Pkte. sin
d abgebildet.": GET A$:XG% = 1
1205 IF II = 2 THEN GOSUB 33000
1210 IF JX% = 1 THEN 800
1250 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgleichsgerade?": PRINT "(ja:1
nein:2)": GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 1255,
1300
1255 GOSUB 37500
1300 HOME : VTAB 10: PRINT "BERECHNUNG DER REGRESSIONSKURVEN":
PRINT : PRINT "linear" TAB( 35)"(1)": PRINT "exponentiell" TAB(
35)"(2)": PRINT "logarithm." TAB( 35)"(3)": PRINT "Potenzfkt." T
AB( 35)"(4)": PRINT "weitergehen" TAB( 35)"(5)"
1310 PRINT "zurück zum Dateneinlesen" TAB( 35)"(6)": PRINT "1 A
bt. zurück" TAB( 35)"(7)": PRINT "zurück z. 1.Hauptmenü" TAB( 35
)"(8)": GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 1320,1330,13
40,1350,1400,110,800,400
1320 II = XC%: FOR I = XA% TO XZ%:AF(I) = AC%(I): IF JX% = XC% T
HEN AD(I) = CT(I)
1321 IF JX% = 2 THEN AD(I) = O1(I)
1322 IF JX% = 3 THEN AD(I) = O2(I)
1323 IF JX% = 4 THEN AD(I) = O3(I)
1325 NEXT : GOTO 1357
1330 II = 2: FOR I = XA% TO XZ%:AF(I) = AC%(I)
1331 IF JX% = XC% AND CT(I) > XA% THEN AD(I) = LOG (CT(I))
1332 IF JX% = 2 AND O1(I) > XA% THEN AD(I) = LOG (O1(I))

```

```

1333 IF JX% = XL% AND O2(I) > XA% THEN AD(I) = LOG (O2(I))
1334 IF JX% = 4 AND O3(I) > XA% THEN AD(I) = LOG (O3(I))
1335 IF AC%(I + XC%) = XA% THEN 1357
1336 NEXT : GOTO 1357
1340 II = XL%: FOR I = XA% TO XZ%:AF(I) = LOG (AC%(I))
1341 IF JX% = 1 THEN AD(I) = CT(I)
1342 IF JX% = 2 THEN AD(I) = O1(I)
1343 IF JX% = 3 THEN AD(I) = O2(I)
1344 IF JX% = 4 THEN AD(I) = O3(I)
1345 IF AC%(I + XC%) = XA% THEN 1357
1346 NEXT : GOTO 1357
1350 II = 4: FOR I = XA% TO XZ%:AF(I) = LOG (AC%(I))
1351 IF JX% = 1 THEN AD(I) = LOG (CT(I))
1352 IF JX% = 2 THEN AD(I) = LOG (O1(I))
1353 IF JX% = 3 THEN AD(I) = LOG (O2(I))
1354 IF JX% = 4 THEN AD(I) = LOG (O3(I))
1355 IF AC%(I + XC%) = XA% THEN 1357
1356 NEXT
1357 I% = I% + XC%: GOSUB 34000: GOTO 1300
1400 X = FRE (0): HOME : VTAB 10: PRINT "AUSGLEICHSKURVE": PRIN
T "Ausg. auf Bildschirm" TAB( 37)"(1)": PRINT "      auf Drucker
" TAB( 37)"(2)": PRINT "Bild abspeichern" TAB( 37)"(3)": PRINT "
zurück z. Dateneinlesen" TAB( 37)"(4)": PRINT "weitergehen" TAB(
37)"(5)"
1410 PRINT "zurück z. Ber. d. Regr.-kurven" TAB( 37)"(6)": PRIN
T "Druckerausg. des fertigen Bildes" TAB( 37)"(7)": GET A$: PRIN
T A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 1440,1450,1430,110,1600,1300,142
0
1420 GOSUB 35100: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%: GOTO 1400
1430 GOSUB 33200: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%: GOTO 1400
1440 JJ% = 1: GOTO 1460
1450 JJ% = 2
1460 HOME : VTAB 10: PRINT TAB( 15)"D. Graph soll": PRINT : PR
INT "allein i. e. Koord.-syst." TAB( 37)"(1)": PRINT "i. d. letz
te aufger. Bild" TAB( 37)"(2)": PRINT "i. e. and. Bild" TAB( 37)
"(3)": PRINT TAB( 15)"gezeichnet werden"
1470 GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 1480,1500,1490

1480 GOSUB 31500: GOTO 1510
1490 GOSUB 32500: GOTO 1510
1500 POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%
1510 AM = 170 / AE(5): IF II = 1 THEN GOSUB 35500

```

```

1520 IF II = 2 THEN GOSUB 35600
1530 IF II = 3 THEN GOSUB 35650
1540 IF II = 4 THEN GOSUB 35700
1550 IF JJ% = 2 THEN GOSUB 35100
1560 GOTO 1400
1600 IF JX% = 1 THEN JX% = 2: GOTO 800
1610 IF JX% = 2 THEN JX% = 3: GOTO 800
1620 IF JX% = 3 THEN JX% = 4: GOTO 800
1640 HOME : VTAB 10: PRINT "B (ild laden)": PRINT "Z (weiter Te
il)": GET A$: IF A$ = "Z" THEN 1644
1641 INPUT "Nummer des aufzurufenden Bildes: ";TA%: HGR2 : PRINT
DC$"BLOADABB."TA%: GET A$: PRINT A$: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%
: GOTO 400
1644 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausg. d. Geschw.-konst.auf d. Bilds
ch.": PRINT : PRINT " (ja:l nein:2)": GET A$: PRINT
A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 1645,1650
1645 FOR I = XA% TO 8: PRINT BE(I): NEXT : GET A$
1650 HOME : VTAB 10: PRINT "weiter (zur ARRHENIUS-Auftr. etc.)"
TAB( 35)"(1)": PRINT "zurück zum 1.Hauptmenü" TAB( 35)"(2)": PR
INT "zurück zum Dateneinlesen" TAB( 35)"(3)": GET A$: PRINT A$:A
Y = VAL (A$): ON AY GOTO 1670,400,110
1670 PRINT DC$"OPEN STEIGUNG": PRINT DC$"DELETE STEIGUNG": PRIN
T DC$"OPEN STEIGUNG":I% = 0
1680 PRINT BE(I%): PRINT DC$"WRITE STEIGUNG": PRINT BE(I%): PRI
NT DC$: IF BE(I%) = 0 THEN 1700
1690 I% = I% + 1: GOTO 1680
1700 PRINT CHR$ (4)"CLOSESTEIGUNG": PRINT CHR$ (4)"RUNKTK2"
1750 END
31500 HGR2 : HCOLOR= 7: HPLLOT XA%,XA% TO XA%,XV%: HPLLOT XA%,XV%
TO 279,XV%: HPLLOT 39,XR% TO 39,XV%: HPLLOT 78,XQ% TO 78,XV%: HPL
LOT 117,XR% TO 117,XV%: HPLLOT 156,XQ% TO 156,XV%: HPLLOT 195,XR% T
O 195,XV%: HPLLOT 234,XQ% TO 234,XV%: HPLLOT 273,XR% TO 273,XV%
31510 IF JX% = 1 THEN DD% = 4 * DF: GOSUB 32000
31520 IF JX% = 2 THEN DD% = 31 * DF: GOSUB 31800
31530 IF JX% = 3 THEN DD% = 185: GOSUB 31810
31540 IF JX% = 4 THEN GOSUB
31550 RETURN
31800 HPLLOT XA%,184 TO XK%,184: HPLLOT XA%,153 TO XL%,153: HPLLOT
XA%,123 TO XK%,123: HPLLOT XA%,92 TO XL%,92: HPLLOT XA%,62 TO XK%
,62: HPLLOT XA%,31 TO XL%,31: HPLLOT XA%,XC% TO XK%,XC%: RETURN

```

```

31810 FOR I = XA% TO XZ%: HPLLOT XA%,DD% TO XK%,DD%:DD% = DD% -
(41 * DF): IF DD% < XA% THEN RETURN
31811 NEXT
32000 HPLLOT XA%,4 TO XL%,4: HPLLOT XA%,21 TO XK%,21: HPLLOT XA%,3
8 TO XL%,38: HPLLOT XA%,55 TO XL%,55: HPLLOT XA%,72 TO XL%,72: HPL
OT XA%,89 TO XL%,89: HPLLOT XA%,106 TO XK%,106: HPLLOT XA%,123 TO
XL%,123: HPLLOT XA%,140 TO XL%,140: HPLLOT XA%,157 TO XL%,157: HPL
OT XA%,174 TO XL%,174: RETURN
33200 HOME : VTAB 10: INPUT "Nummer des zu speichernden Bildes:
";TA%: POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: PRINT DC$;"BSAVEABB.";TA%;"A
$4000,L$2000": RETURN
34000 S1 = 0:S2 = 0:S3 = 0:S4 = 0:S5 = 0:X = FRE (0)
34010 FOR I = XA% TO XZ%:S1 = S1 + AF(I):S2 = S2 + AD(I):S3 = S
3 + AF(I) ^ 2:S4 = S4 + AD(I) ^ 2:S5 = S5 + AD(I) * AF(I): IF AD
(I + 1) = 0 THEN 34030
34020 NEXT
34030 IF I < 18 THEN I = I + XC%
34040 Q1 = S3 - S1 ^ 2 / I:Q2 = S4 - S2 ^ 2 / I:Q3 = S5 - S2 * S
1 / I:BE(I%) = Q3 / Q1:AH = (S2 - BE(I%) * S1) / I: IF II = 2 TH
EN AH = EXP (AH)
34050 RK = Q3 ^ 2 / Q1 / Q2: SX = SQR (Q1 / (I - XC%)):SY = SQR
(Q2 / (I - XC%)): IF RK < > XC% THEN FD = RK * (I - 2) / (XC%
- RK)
34051 IF I > 3 THEN RS = SQR (RK) * (1 + (1 - RK) / (2 * (I -
3)))
34052 IF I > 2 THEN SP = SQR ((Q2 - BE(I%) * Q3) / (I - 2)):SB
= SP / SQR (Q1):SA = SB * SQR (S3 / I)
34053 MQ = Q3 ^ 2 * (I - 2) / (Q2 - Q3 ^ 2): IF II = 4 THEN AH =
EXP (AH)
34060 HOME : VTAB 10: PRINT TAB( 10)"Ausg. d.Daten": PRINT : P
RINT TAB( 10)"auf d. Bildschirm" TAB( 35)"(1)": PRINT TAB( 10)
"auf d. Drucker" TAB( 35)"(2)": PRINT TAB( 10)"oh. Ausg. weiter
" TAB( 35)"(3)": GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTG 340
70,34080,34150
34070 KK% = 1: GOTO 34100
34080 KK% = 2: PR# 1
34100 HOME : VTAB 10: IF II = 1 THEN PRINT "lin. Regr.:"
34101 IF II = 2 THEN PRINT "exp. Regr.:"
34102 IF II = 3 THEN PRINT "log. Regr.:"
34103 IF II = 4 THEN PRINT "Pot.-fkts.-Regr.:"
34104 IF I < 4 THEN RS = XA%
34105 IF I < 3 THEN SB = XA%:SA = XA%:SP = XA%

```

```

34110 PRINT "Steigung="BE(I%) " Achsenabschn.="AH" R-Quadr.="R
K: PRINT "R-Stern="RS" F-Dach="FD" Sx="SX" Sy="SY: PRINT "Sy.
x="SP" Sb="SB" Sa="SA" MQR="MQ
34111 IF I < 4 THEN PRINT "R-Stern nicht angebbbar, da I 4"
34112 IF I < 3 THEN PRINT "Sy.x,Sb u. Sa nicht angebbbar, da I
3"
34113 IF I < XL% THEN PRINT "F-Dach nicht angebbbar,da durch 0
dividiert wird"
34120 IF KK% = XC% THEN GET A$
34130 IF KK% = 2 THEN PR# 0
34150 RETURN
34300 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgabe von": PRINT "'Monom.'" TAB
( 35)"(1)": PRINT "'i. Std.'" TAB( 35)"(2)": PRINT "'Min.'" TAB(
35)"(3)": PRINT "'Konst.'" TAB( 35)"(4)": GET A$:MM = VAL (A$)
: HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgabe auf": PRINT "Bildschirm" TAB( 3
5)"(1)"
34310 PRINT "Drucker u. Bldsch." TAB( 35)"(2)": GET A$:II = VA
L (A$):KK% = 1: IF II = 2 THEN HOME : VTAB 10: PRINT "Druckposi
tion?": INPUT KK%
34320 IF II = 2 THEN PR# 1: PRINT DD$"80N"
34330 FOR I = XA% TO XZ%: IF MM = 4 THEN 34333
34331 IF AC%(I) = 0 THEN 34370
34332 GOTO 34335
34333 IF AE(I) = 0 THEN 34371
34335 IF MM = 1 THEN PRINT TAB( KK%)AA(I)
34340 IF MM = 2 THEN PRINT TAB( KK%)AB(I)
34350 IF MM = XL% THEN PRINT TAB( KK%)AC%(I)
34359 IF I > 10 THEN 34370
34360 IF MM = 4 THEN PRINT TAB( KK%)AE(I)
34370 NEXT
34371 IF II = 2 THEN PR# 0
34372 IF II = XC% THEN GET A$
34380 HOME : VTAB 10: PRINT "Auflisten weiterer Dateien" TAB( 3
5)"(1)": PRINT "weiter" TAB( 35)"(2)": GET A$: PRINT A$:AY = VA
L (A$): ON AY GOTO 34300,350
35000 DEF FN F1(X) = X * XO: POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: FOR I
= 1 TO 360:AN% = FN F2(I): IF AN% > XR% THEN AN% = XR%: GOTO 3
5020
35010 HPLOT FN F1(I), FN F2(I): GOTO 35030
35020 HPLOT FN F1(I),AN%

```

```

35030 NEXT : GET A$: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%: RETURN
35100 HOME : VTAB 10: PRINT "einfache Größe" TAB( 35)"(1)": PRI
NT "doppelte" TAB( 35)"(2)": PRINT "SW invertiert" TAB( 35)"(3)"
: GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$): ON AY GOTO 35108,35116,35118
35108 HOME : VTAB 10: PRINT "Positionsnummer des Druckrandes li
nks?": PRINT "(Bitte in der Form '0L' bis '45L' ohne": PRINT "Gä
nsefüßchen eingeben)": PRINT "Standardpositionen:'11L' und '45L'
.": PRINT "Bei doppeltem Druck Papier markieren!": INPUT A$
35110 PR# 1: POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: PRINT CHR$ (9)A$: PRI
NT DD$"G2EL": GOTO 35120
35116 PR# 1: POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: PRINT DD$"GED2": GOTO
35120
35118 PR# 1: POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: PRINT DD$"GEI2"
35120 PR# 0: RETURN
35130 PRINT DD$;"G2EI": GOTO 35140
35140 PR# 0: RETURN
35500 IF JX% = XC% THEN AG% = ABS (AH * AM - XM%):AJ% = ABS (
(XN% * BE + AH) * AM - XM%): GOTO 35510
35501 IF JX% = 2 THEN AG% = ((XV% - XH%) / XI% - AH) * XO / BE(
I%):AJ% = (BE(I%) * XF% / XO + AH) * XI% + XH%: GOTO 35510
35502 IF JX% = XL% THEN AG% = ((XV% - XR%) / XZ - AH) * XO / BE
(I%):AJ% = (XF% * BE(I%) / XO + AH) * XZ + XR%: GOTO 35510
35510 HPLOT AG%,XV% TO XN%,AJ%: GET A$: POKE XT%,XA%: POKE XS%,
XA%: RETURN
35600 DEF FN F2(X) = ABS ((AH * EXP (BE * X)) * AM - XM%): G
OSUB 35000: RETURN
35650 DEF FN F2(X) = ABS ((AH + BE * LOG (X)) * AM - XM%): G
OSUB 35000: RETURN
35700 DEF FN F2(X) = ABS ((AH * X ^ BE) * AM - XM%): GOSUB 35
000: RETURN
36000 HPLOT X1%,Y1%: RETURN
36020 HPLOT X2%,Y2% TO X3%,Y2%: HPLLOT X2%,Y1% TO X3%,Y1%: HPLLOT
X2%,Y3% TO X3%,Y3%: RETURN
36040 HPLOT X2%,Y2% TO X3%,Y2%: HPLLOT X2%,Y1%: HPLLOT X3%,Y1%: H
PLOT X2%,Y3% TO X3%,Y3%: RETURN
36060 HPLLOT X1%,Y2% TO X1%,Y3%: HPLLOT X2%,Y1% TO X3%,Y1%: RETUR
N
36080 HPLLOT X1%,Y2% TO X3%,Y2%: HPLLOT X2%,Y1% TO X3%,Y1%: HPLLOT
X2%,Y3% TO X1%,Y3%: RETURN
36100 HPLLOT X2%,Y2% TO X1%,Y2%: HPLLOT X2%,Y1% TO X3%,Y1%: HPLLOT
X1%,Y3% TO X3%,Y3%: RETURN

```

```

36120 HPLOT X2%,Y2% TO X2%,Y3%: HPLOT X3%,Y2% TO X3%,Y3%: HPLOT
      X2%,Y1% TO X3%,Y1%: RETURN
36500 HOME : VTAB 10: PRINT "Die Graphik soll mit folgenden": P
PRINT "Symbolen erstellt werden:": PRINT : PRINT "Punkte" TAB( 35)
"(1)": PRINT "Kreuze" TAB( 35)"(2)": PRINT "quadrat. Blöcke" TAB
( 35)"(3)": PRINT "offene Quadr." TAB( 35)"(4)"
36510 PRINT "rechtslastige Rauten" TAB( 35)"(5)": PRINT "links l
astige" TAB( 35)"(6)": PRINT "Hahs" TAB( 35)"(7)": GET A$: PRIN
T A$:JK% = VAL (A$)
36515 HOME : VTAB 10: PRINT "Dehnungsfaktor = "DF: PRINT : PRIN
T "Anderer DF? (J/N)": GET A$: IF A$ = "J" THEN INPUT "Welcher
?";DF
36520 HOME : VTAB 10: PRINT "DasBild soll": PRINT "neu gemalt w
erden" TAB( 36)"(1)": PRINT "in ein altes Bild gezeichnet werden
" TAB( 36)"(2)": PRINT "in das letzte aufger. Bild": PRINT "gema
lt werden" TAB( 36)"(3)": GET A$: PRINT A$:AY = VAL (A$)
36530 ON AY GOTO 36550,36560,36570
36550 GOSUB 31500: RETURN
36560 GOSUB 32500: RETURN
36570 POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: RETURN
37000 XD% = XD% + 1:S1 = S1 + X1:S2 = S2 + Y1:S3 = S3 + X1 ° 2:S
5 = S5 + X1 * Y1: RETURN
37500 BF = (S5 - S2 * S1 / XD%) / (S3 - S1 ° 2 / XD%):AH = (S2 -
BF * S1) / XD%
37510 AG% = BF * XA% + AH: IF AG% > XV% THEN XA% = XA% + XB%: GO
TO 37510
37520 AJ% = BF * XN% + AH: IF AJ% < XA% THEN XN% = XN% - XB%: GO
TO 37520
37525 HOME : VTAB 10: PRINT "D(urchgezogene Linie)/P(unkte)?:":
GET A$: POKE XW%,0: POKE XU%,0: IF A$ = "D" THEN 37540
37530 IF XA% 10 THEN XA% = 10:AG% = BF * XA% + AH
37531 HPLOT XA%,AG%: HPLOT XN%,AJ%: GOTO 37550
37540 HPLOT XA%,AG% TO XN%,AJ%
37550 XA% = 0:XN% = 279: GET A$: PRINT A$: POKE XT%,XA%: POKE XS
%,XA%: RETURN

```

```

5  REM  LIGST 2
10  HOME : HTAB (5): PRINT "laufendes Programm: LIGST2"
15  FOR I = 1 TO 40: PRINT "-";: NEXT : POKE 34,5: HOME
100  DIM AA(25): DIM AB(25): DIM AC(25): DIM S1(12): DIM S2(12): DI
M S3(12,12): DIM S4(12): DIM S5(6)
110  AD% = 0:AE% = 1:AF% = 2:AG% = 11:D$ =  CHR$ (4)
200  HOME : VTAB 10: INPUT "Höchste Potenz von x?";AA%
210  INPUT "Höchste Potenz von y?";AB%
215  IF AA% + AB% = AD% THEN  PRINT "Sinnlos! Neue Potenzen-Eingabe
!": GET A$: GOTO 200
217  HOME : VTAB 10: PRINT "Wertetripel von D(iskette)/T(astatur)?"
: PRINT "mit alten (W)erten (W)eiterrechnen": GET A$: PRINT A$: IF
A$ = "D" THEN  GOSUB 3000:AI% = AE%: GOTO 225
218  IF A$ = "W" THEN 320
220  INPUT "Anzahl der Wertetripel?";AC%
225  S1(AD%) = AC%: IF AC% < = AA% + AB% THEN  PRINT "Unmöglich! An
zahl Tripel  = Anzahl": PRINT "Koeffizienten.": GET A$: PRINT A$: G
OTO 200
227  IF AH% = AE% THEN AI% = AD%: GOTO 320
230  HOME : VTAB 10: PRINT "Eingabe von neuen Werten? J(a)/N(ein)"
240  GET A$: PRINT A$: IF A$ = "N" THEN 320
250  FOR I = AD% TO 20:AA(I) = AD%:AB(I) = AD%:AC(I) = AD%: NEXT I
299  HOME : VTAB 10
300  FOR I = AD% TO AC% - AE%: PRINT "Eingabe X("I + 1"),Y("I + 1")
,Z("I + 1")": INPUT AA(I),AB(I),AC(I): NEXT
310  HOME : VTAB 10: PRINT "Abspeichern der Werte? J(a)/N(ein)": GE
T A$: PRINT A$: IF A$ = "J" THEN  GOSUB 3100
320  HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgabe Wertetripel?  (J/N)": GET A$: P
RINT A$: IF A$ = "N" THEN 400
325  PRINT "B(ildschirm)/D(rucker)?: GET A$: PRINT A$: IF A$ = "B"
THEN AH% = AD%:AZ% = AE%: GOTO 330
326  AZ% = AF%: INPUT "Druckposition?";AH%: PR# 1
330  FOR I = AD% TO AC% - AE%: PRINT  TAB( AH%)"X("I + 1")="AA(I):
PRINT  TAB( AH%)"Y("I + 1")="AB(I): PRINT  TAB( AH%)"Z("I + 1")="AC
(I): PRINT : NEXT I
331  IF AZ% = AF% THEN  PR# 0
332  GET A$: PRINT A$
400  FOR I = AE% TO AF% * AA%:S1(I) = AD%
401  S1(I) = AD%
405  FOR J = AD% TO AC% - AE%:S1(I) = S1(I) + AA(J) ° I

```

```

410 NEXT J
415 NEXT I
450 FOR I = AE% TO AF% * AB%:S2(I) = AD%
460 FOR J = AD% TO AC% - AE%:S2(I) = S2(I) + AB(J) ° I
470 NEXT J
480 NEXT I
500 FOR M = AE% TO AB%
505 FOR I = AE% TO AA%:S3(M,I) = AD%
510 FOR J = AD% TO AC% - AE%:S3(M,I) = S3(M,I) + AB(J) ° M * AA(J)
    ° I
520 NEXT J
525 NEXT I
530 NEXT M
599 S4(0) = AD%
600 FOR I = AE% TO AA%:S4(I) = AD%
610 FOR J = AD% TO AC% - AE%:S4(I) = S4(I) + AC(J) * AA(J) ° I: IF
    I = AE% THEN S4(0) = S4(0) + AC(J)
620 NEXT J
630 NEXT I
650 FOR I = AE% TO AB%:S5(I) = AD%
660 FOR J = AD% TO AC% - AE%:S5(I) = S5(I) + AC(J) * AB(J) ° I
670 NEXT J
680 NEXT I
700 HOME : VTAB 10: PRINT "Ausgabe Matricelemente": PRINT "B(ildsc
hirm)/D(rucker)?:": PRINT "K(eine Ausgabe)?:":AH% = AD%:AZ% = AE%: GE
T A$: PRINT A$: IF A$ = "D" THEN AZ% = AF%
702 IF A$ = "K" THEN 1230
710 IF AZ% = AF% THEN INPUT "Druckposition?";AH%: PR# 1
800 HOME : VTAB 10: PRINT TAB( AH%)"Matricelemente A(1,1) bis A(1
,"AA% + AB% + AE%):":
810 FOR I = AD% TO AA%: PRINT TAB( AH%)S1(I): NEXT I: IF AB% < AE
% THEN 840
830 FOR J = AE% TO AB%: PRINT TAB( AH%)S2(J): NEXT J
840 GET A$: PRINT : IF AZ% = AF% THEN PR# 1
850 IF AA% = AD% AND AB% = AE% THEN
1000 FOR J = AD% TO AA% - AE%: IF AA% = AD% THEN 1035
1010 PRINT TAB( AH%)"Matricelemente A("J + AF%",1) bis A("J + AF%
","AA% + AB% + AE%):":
1020 FOR I = J + AE% TO AA% + J + AE%: PRINT TAB( AH%)S1(I): NEXT
    I: IF AB% < AE% THEN 1035
1021 IF AB% < = AE% AND AA% = AD% THEN 1035

```

```

1030 FOR I = AE% TO AB%: PRINT TAB( AH%)S3(I,AE% + J): NEXT I
1035 GET A$: IF AZ% = AF% THEN PR# 1
1040 PRINT : NEXT J
1050 IF AB% - AE% < AD% THEN 1200
1100 FOR K = AD% TO AB% - AE%
1110 PRINT TAB( AH%)"Matrixelemente A("J + AF% + K",1) bis ("J +
AF% + K","AA% + AB% + AE%"):"
1115 PRINT TAB( AH%)S2(K + AE%): IF AA% < AE% THEN 1130
1120 FOR I = AE% TO AA%: PRINT TAB( AH%)S3(K + AE%,I): NEXT I
1130 FOR I = AF% + K TO AE% + K + AB%: PRINT TAB( AH%)S2(I): NEXT
I: GET A$: IF AZ% = AF% THEN PR# 1
1140 PRINT : NEXT K
1200 PRINT TAB( AH%)"Matrixelemente B(1) bis B("AA% + AB% + AE%")
:"
1210 FOR I = AD% TO AA%: PRINT TAB( AH%)S4(I): NEXT I: IF AB% < A
E% THEN GET A$: PRINT A$: GOTO 1230
1220 FOR I = AE% TO AB%: PRINT TAB( AH%)S5(I): NEXT I: GET A$: PR
INT A$
1230 HOME : VTAB 10: PRINT "Werte auf Diskette abspeichern?": PRIN
T "J(a)/N(ein)": GET A$: IF A$ = "N" THEN 2510
1240 HOME : VTAB 10: INPUT "Nummer der Matrix?";AZ
1250 PRINT D$;"OPEN MATRIX A"AZ: PRINT D$;"OPEN MATRIX A"AZ
1260 PRINT D$;"WRITE MATRIX A"AZ: PRINT D$;"WRITE MATRIX A"AZ
1270 PRINT AA% + AB% + AE%: PRINT AE%
1300 FOR I = AD% TO AA%: PRINT S1(I): NEXT I: IF AB% < AE% THEN 13
20
1310 FOR J = AE% TO AB%: PRINT S2(J): NEXT J
1320 IF AA% - AE% < AD% THEN 1380
1330 FOR J = AD% TO AA% - AE%
1340 FOR I = J + AE% TO AA% + J + AE%: PRINT S1(I): NEXT I: IF AB%
AE% THEN 1370
1350 IF AB% < = AE% AND AA% = AD% THEN 1370
1360 FOR I = AE% TO AB%: PRINT S3(I,AE% + J): NEXT I
1370 NEXT J
1380 IF AB% - AE% < AD% THEN 1990
1400 FOR K = AD% TO AB% - AE%
1410 PRINT S2(K + AE%): IF AA% < AE% THEN 1430
1420 FOR I = AE% TO AA%: PRINT S3(K + AE%,I): NEXT I
1430 FOR I = AF% + K TO AE% + K + AB%: PRINT S2(I): NEXT I
1440 NEXT K
1990 PRINT D$;"CLOSE MATRIX A"AZ: PRINT D$;"CLOSE MATRIX A"AZ
2000 PRINT D$;"OPEN MATRIX B"AZ: PRINT D$;"OPEN MATRIX B"AZ

```

```
2010 PRINT D$;"WRITE MATRIX B"AZ: PRINT D$;"WRITE MATRIX B"AZ
2015 PRINT AA% + AB% + AE%: PRINT AE%
2020 FOR I = AD% TO AA%: PRINT S4(I): NEXT I
2030 IF AB% < AE% THEN 2500
2040 FOR I = AE% TO AB%: PRINT S5(I): NEXT I
2500 PRINT D$;"CLOSE MATRIX B"AZ: PRINT D$;"CLOSE MATRIX B"AZ
2510 HOME : VTAB 10: PRINT "zurück zum Programmanfang (1)": PRIN
T "Laden des Matrixprogramms (2)": PRINT "(Diskette schon gewechs
elt?!!!)": GET A$: PRINT A$:AZ = VAL (A$): ON AZ GOTO 200,2520
2520 POKE 34,0: PRINT D$;"RUN MATRIX": END
3000 HOME : VTAB 10: INPUT "Nummer der Wertedatei?";AZ
3005 FOR I = AD% TO 20:AA(I) = AD%:AB(I) = AD%:AC(I) = AD%: NEXT I

3010 PRINT D$"OPEN TRIPEL"AZ: PRINT D$" READ TRIPEL"AZ: INPUT AC%
3020 FOR I = AD% TO AC% - AE%: INPUT AA(I): INPUT AB(I): INPUT AC(
I): NEXT I
3030 PRINT D$"CLOSE TRIPEL"AZ: RETURN
3100 HOME : VTAB 10: INPUT "Nummer der Wertedatei?";AZ
3110 PRINT D$"OPEN TRIPEL"AZ: PRINT D$"WRITE TRIPEL"AZ: PRINT AC%
3120 FOR I = AD% TO AC% - AE%: PRINT AA(I): PRINT AB(I): PRINT AC(
I): NEXT I
3130 PRINT D$"CLOSE TRIPEL"AZ: RETURN
```

5 REM LIGST3

```

100 DIM A(10): DIM AA(25): DIM AB(25): DIM AC(25)
110 AA% = 0:AB% = 9:AC% = 19:AF% = 1:AK% = 10:AJ% = 5:AS% = 100
115 HOME : VTAB AK%: PRINT " Koeffizienteneingabe": PRINT : PRINT
"(1) von der Tastatur": PRINT "(2) von der Diskette": PRINT "(3) mit
alten Werten weiterrechnen": GET A$: PRINT A$
116 INPUT "höchste X-Potenz: ";AG%: INPUT "höchste Z-Potenz: ";AH%:
IF A$ = "2" THEN 4000
117 IF A$ = "1" THEN 119
118 GOTO 190
119 FOR I = AA% TO AB%
120 HOME : VTAB AK%: PRINT "Koeffizienteneingabe": PRINT : PRINT "a"
I" = "A(I)" Neues a"I"? (J/N)": GET A$: PRINT A$: IF A$ = "J" THEN I
NPUT A(I)
125 NEXT I
130 HOME : VTAB AK%: PRINT "a10 ="B1" Neues a10 ? (J/N):GETA$:?A$:I
FA$="J"THENINPUTB1
190 HOME : VTAB AK%: PRINT "Eingabe neuer x-,y-z-Werte? (J/N)": GET
A$: PRINT A$: IF A$ = "N" THEN 300
195 HOME : VTAB AK%: PRINT "von D(iskette) oder T(astatur) ?": GET A
$: PRINT A$: IF A$ = "D" THEN GOSUB 3000: GOTO 300
200 HOME : VTAB AK%: PRINT "Wertetripeleingabe (Ende: 0,0,0):"
205 FOR I = AA% TO AC%:AA(I) = AA%:AB(I) = AA%:AC(I) = AA%: NEXT I
210 FOR I = AA% TO AC%: PRINT "x("I"),y("I"),z("I"):" : INPUT AA(I),A
B(I),AC(I): IF AA(I) = AA% AND AB(I) = AA% AND AC(I) = AA% THEN 300
220 NEXT I
300 S1 = AA%:S2 = AA%:S3 = AA%:NN% = AA%
301 FOR I = AA% TO AB%: IF A(I) < > AA% THEN NN% = NN% + AF%
302 NEXT I: IF B1 < > AA% THEN NN% = NN% + AF%
303 IF AG% + AH% > NN% THEN PRINT "Weniger Wertetripel als Gleichun
gs-": PRINT "systeme u. Koeffizienten": PRINT "Bestimmung unmöglich!"
: PRINT "Trotzdem weiterrechnen? (J/N)": GET A$: PRINT A$: IF A$ = "N
" THEN 115
305 FOR I = AA% TO AC%: IF AA(I) = AA% AND AB(I) = AA% AND AC(I) = A
A% THEN 400
310 XX = A(1) * AA(I) + A(2) * AA(I) ^ 2 + A(3) * AA(I) ^ 3 + A(4) *
AA(I) ^ 4 + A(5) * AA(I) ^ 5:ZZ = A(6) * AC(I) + A(7) * AC(I) ^ 2 + A
(8) * AC(I) ^ 3 + A(9) * AC(I) ^ 4 + B1 * AC(I) ^ 5
311 S1 = S1 + (AB(I) - (A(0) + XX + ZZ)) ^ 2
312 IF I = AA% THEN XH = XX:XT = XX:ZH = ZZ:ZT = ZZ

```

```

313 IF XX    XH THEN XH = XX
314 IF XX    XT THEN XT = XX
315 IF ZZ    ZH THEN ZH = ZZ
316 IF ZZ    ZT THEN ZT = ZZ

320 S2 = S2 + AB(I) ° 2:S3 = S3 + AB(I): NEXT I:I = I - AF%
400 AF = S2 - S3 ° 2 / I:AD = AF% - S1 / AF:CH = (I - AF%) * S1 / AF:
AE = AS% * (XH - XT) / (XH - XT + ZH - ZT): IF I    NN% THEN AL = SQR
(S1 / (I - NN%))

403 HOME : VTAB 8: PRINT "Datenausgabe B(ildschirm)/D(rucker) ?": GE
T A$: PRINT A$: IF A$ = "D" THEN PR# 1: PRINT CHR$ (9)"8ON"
410 HOME : VTAB 8: PRINT "Nichtlineares Bestimmtheitsmaß für": PRINT
A(0)" + "A(1)" *X°1+ "A(2)" *X°2+ "A(3)" *X°3+ "A(4)" *X°4+ "A(5)" *
X°5+ "
420 PRINT A(6)" *Z+ "A(7)" *Z°2+ "A(8)" *Z°3+ "A(9)" *Z°4+ "B1" *Z°5
= ": PRINT "      "AD
425 PRINT : IF I > NN% THEN PRINT "Standardabweichung (mittl. Fehle
r) = "AL: PRINT "Ster. Anteil an d. Steuerung:"AE" %"
430 IF I <= NN% THEN PRINT ""Standardabweichungnichtangebbbar,"?: "
daFreiheitsgrade      = Null":AE=AA%
440 PRINT : PRINT "Chi-Quadrat "AG%/"AH%" = "CH: GET A$: PRINT A$:
GOTO 115

3000 HOME : VTAB AK%: INPUT "Nummer der Wertedatei: ";AZ
3010 FOR I = AA% TO AC%:AA(I) = AA%:AB(I) = AA%:AC(I) = AA%: NEXT I
3020 PRINT CHR$ (4)"OPEN TRIPEL"AZ: PRINT CHR$ (4)"READ TRIPEL"AZ:
INPUT AD%
3030 FOR I = AA% TO AD% - AF%: INPUT AA(I): INPUT AB(I): INPUT AC(I)

3040 NEXT I
3100 PRINT CHR$ (4)"CLOSE TRIPEL"AZ: RETURN
4000 HOME : VTAB AK%: INPUT "Nummer der Koeffizientendatei: ";AI%
4010 FOR I = AA% TO AB%:A(I) = AA%: NEXT I:B1 = AA%
4020 PRINT CHR$ (4)"OPEN KOEFF"AI%: PRINT CHR$ (4)"READ KOEFF"AI%
4030 FOR I = AA% TO AJ%: IF I <= AG% THEN INPUT A(I)
4040 NEXT
4050 FOR I = 6 TO AB%: IF I <= AH% + AJ% THEN INPUT A(I)
4060 NEXT
4070 IF AH% = AJ% THEN INPUT B1
4080 PRINT CHR$ (4)"CLOSE KOEFF"AI%: GOTO 190

```

```
4 REM EX.LIGST2
111 GOTO 217
189 AZ = AE%: ONERR GOTO 3150
190 FOR II = AD% TO 5: FOR JJ = AD% TO 5: IF II + JJ = AD% THEN J
J = JJ + AE%
192 AA% = II:AB% = JJ: GOTO 400
226 GET A$: GOTO 189
690 GOTO 1249
1249 PRINT "Ausgegeben wird z.Zt. Matrix"AZ
2505 AZ = AZ + AE%: NEXT JJ: NEXT II
3150 HOME : VTAB 10: PRINT "DAS PROGRAMM BRACH BEI DER "AA%"-TEN"
: PRINT "POTENZ VON X, DER "AB%"-TEN POTENZ VON": PRINT "Y UND MAT
RIX NR."AZ" AB.": PRINT "DISKETTE WECHSELN": GET A$: GOTO 189
```

```
5 REM EX.LIGST3
113 ONERR GOTO 5200
114 A$ = "2":AI% = AA%: GOSUB 5000: GOTO 250
250 FOR II = AF% TO 6
251 FOR JJ = AA% TO AJ%: IF II + JJ = AF% THEN JJ = JJ + AF%
252 AI% = AI% + AF%:AG% = II - AF%:AH% = JJ: GOTO 4010
402 GOSUB 5100: NEXT JJ: NEXT II: PRINT "ENDE": END
4075 PRINT CHR$(4)"CLOSE KOEFF"AI%
4076 GOTO 300
5000 HOME : VTAB AK%: INPUT "Nr. der Werte(tripel)datei: ";AZ: GO
SUB 3010: HOME : VTAB AK%: PRINT "Diskette wechseln für Koeff.-dat
eien?": GET A$: RETURN
5100 PR# 1: PRINT AG% TAB( 4)AH% TAB( 7)AI% TAB( 14)AD TAB( 33)AE
TAB( 8)AL TAB( 23)CH: PR# 0: GET A$: RETURN
5200 PRINT "FEHLERMELDUNG!": PRINT "Diskette wechseln!": GET A$:A
I% = AI% - AF%: GOTO 250
```

5 REM ZEICHNEN

110 XA% = 0:XU% = - 16299:XW% = - 16304:XX% = 279:XV% = 191:ES% = C
 HR\$(4):DS% = CHR\$(9):XZ% = 100:XD% = 2:XE% = 3:XC% = 1::AH = 1.91:X
 B% = 10:XS% = - 16300:XT% = - 16303

200 HOME : VTAB 10: PRINT "Bildaufruf von": PRINT "D(iskette)/S(peic
 her)": PRINT "N(euzeichnung)": GET A\$: PRINT A\$: IF A\$ = "D" THEN GO
 SUB 10000: GOTO 220

205 IF A\$ = "S" THEN POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: GET A\$: PRINT A\$:
 POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%

210 HOME : VTAB 10: PRINT "Koordinatensystem? J(a)/N(ein)": GET A\$:
 PRINT A\$: IF A\$ = "J" THEN GOSUB 9800

220 PRINT "Markierungen an den Achsen? J(a)/N(ein)": GET A\$: PRINT A
 \$: IF A\$ = "J" THEN 7000

230 GOTO 305

300 HGR2 : HCOLOR= 7

305 HOME : VTAB XB%: PRINT "Neue Skalengrenzen? J(a)/N(ein)": GET A
 \$: PRINT A\$: IF A\$ = "N" THEN 400

310 HOME : VTAB 10: INPUT "Obere Marke Y-Achse?";KB: INPUT "Untere M
 arke Y-Achse?";KC

330 INPUT "Obere Marke X-Achse?";AA: PRINT "Obere Skalengrenze = "XX
 %"? J(a)/N(ein)": GET A\$: PRINT A\$: IF A\$ = "N" THEN INPUT "Welche d
 enn ?";AC%: GOTO 340

335 AC% = XX%

340 INPUT "Untere Marke X-Achse?";AB: INPUT "Untere Skalengrenze? (n
 ormal: 0)";AD%

400 HOME : VTAB 10: PRINT "Zeichensymbol:": PRINT "(1) Kreuze": PRI
 NT "(2) Quadrate": PRINT "(3) Hahs": PRINT "(4) nix"

402 GET A\$:JK% = VAL (A\$)

410 MA% = XA%:S1 = XA%:S2 = XA%:S3 = XA%:S5 = XA%

450 HOME : VTAB XB%: INPUT "X-Koordinate des Punktes?";AE: INPUT "Y-
 Koordinate des Punktes?";AF

460 X1 = AC% - ((AC% - AD%) / (AA - AB) * (AA - AE)):X1% = X1

510 Y4 = (AF - KC) * XZ% / (KB - KC): IF Y4 > KB THEN Y4 = KB

515 Y1 = ABS (Y4 * AH - XV%):Y1% = Y1

520 X2% = X1% - XD%: IF X2% > XX% THEN X2% = XX%

525 IF X2% < XA% THEN X2% = XA%

530 X3% = X1% + XD%: IF X3% > XX% THEN X3% = XX%

535 IF X3% < XA% THEN X3% = XA%

536 IF X1% < XA% THEN X1% = XA%

537 IF X1% > XX% THEN X1% = XX%

```

540 Y2% = Y1% - XD%: IF Y2% > XV% THEN Y2% = XV%
545 IF Y2% < XA% THEN Y2% = XA%
550 Y3% = Y1% + XD%: IF Y3% > XV% THEN Y3% = XV%
555 IF Y3% < XA% THEN Y3% = XA%
556 IF Y1% < XA% THEN Y1% = XA%
557 IF Y1% > XV% THEN Y1% = XV%
600 POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%
610 IF JK% = XC% THEN HPLOT X1%,Y2% TO X1%,Y3%: HPLOT X2%,Y1% TO X3
%,Y1%
620 IF JK% = XD% THEN HPLOT X2%,Y2% TO X3%,Y2%: HPLOT X2%,Y1%: HPLO
T X3%,Y1%: HPLOT X2%,Y3% TO X3%,Y3%
630 IF JK% = XE% THEN HPLOT X2%,Y2% TO X2%,Y3%: HPLOT X3%,Y2% TO X3
%,Y3%: HPLOT X2%,Y1% TO X3%,Y1%
635 IF A$ < > "L" THEN MA% = MA% + XC%:S1 = S1 + X1:S2 = S2 + Y1:S3
= S3 + X1 ° 2:S5 = S5 + X1 * Y1
636 IF A$ = "L" THEN MA% = MA% - XC%:S1 = S1 - X1:S2 = S2 - Y1:S3 =
S3 - X1 ° 2:S5 = S5 - X1 * Y1
640 GET A$: PRINT A$: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%: HOME : VTAB XB%
650 PRINT "Weitere Punkte? J(a)/N(ein)": GET A$: PRINT A$: IF A$ = "
N" THEN 700
660 PRINT "mit gleichem Symbol? J(a)/N(ein)": GET A$: PRINT A$: IF A
$ = "N" THEN 400
665 PRINT "Z(eichnen)/L(öschen)": GET A$: PRINT A$: IF A$ = "L" THE
N HCOLOR= 0: GOTO 450
670 HCOLOR= 7: GOTO 450
700 HOME : VTAB XB%: PRINT "Ausgleichsgerade?": PRINT "J(a)/N(ein)":
GET A$: PRINT A$: IF A$ = "J" THEN GOSUB 11000
705 HOME : VTAB XB%: PRINT "(1) Ausdruck": PRINT "(2) Neustart Z
eichnen": PRINT "(3) Speichern des Bildes auf Diskette"
710 GET A$:BB% = VAL (A$): ON BB% GOTO 9000,200,8000
7000 B$ = "X"
7002 HOME : VTAB XB%: PRINT B$"-Achse"
7003 IF B$ = "Y" THEN PRINT "Standard-100%-Koordinaten? J(a)/N(ein)
": GET A$: PRINT A$: IF A$ = "J" THEN 10200
7010 PRINT "Eingabe von 4 Koordinaten A,B,C und D": INPUT "(für 'HPL
OT A,B,TO C,D')":AY%,AX%,AU%,AV%
7020 POKE XW%,XA%: POKE XU%,XA%: HPLOT AY%,AX% TO AU%,AV%: GET A$: P
RINT A$: POKE XT%,XA%: POKE XS%,XA%
7030 HOME : VTAB XB%: PRINT "weitere B$"-Achsen-Markierungen? (J)/(
N)": GET A$: IF A$ = "J" THEN 7002

```

```

7040 IF A$ = "N" AND B$ = "Y" THEN 10100
7050 IF A$ = "N" THEN B$ = "Y": GOTO 7002
8000 HOME : VTAB XB%: INPUT "Nummer des zu speichernden Bildes:";TA%
8010 PRINT E$;"BSAVEBILD";TA%;",
                                A$4000,L$2000": GOTO 705
9000 HOME : VTAB XB%: PRINT "(1) einfache Größe": PRINT "(2) isop
pelte Größe"
9010 GET A$: PRINT A$:BB% = VAL(A$): ON BB% GOTO 9020,9030
9020 PRINT "Druckposition links?": PRINT "(Bitte in der Form 'OL' bi
s '45L' ohne": PRINT "Gänsefußchen eingeben)": PRINT "Standardpositio
nen:'11L' und '45L'": INPUT A$
9022 PR# 1: POKE XW%,XAZ: POKE XU%,XAZ: PRINT DSA$: PRINT DS"G2EL":
PR# 0: POKE XT%,XAZ: POKE XS%,XAZ: GOTO 705
9030 PR# 1: POKE XW%,XAZ: POKE XU%,XAZ: PRINT DS"GED2": PR# 0: POKE
XT%,XAZ: POKE XS%,XAZ: GOTO 700
9300 HGR2 : HCOLOR= 7: HPLOT XAZ,XAZ TO XAZ,XV%: HPLOT XAZ,XV% TO X
%,XV%: GET A$: POKE XT%,XAZ: POKE XS%,XAZ
9810 RETURN
10000 HOME : VTAB XB%: INPUT "Nummer des aufzurufenden Bildes:";TA%
10010 HGR2 : HCOLOR= 7: PRINT E$"BLOADBILD"TA%: GET A$: PRINT A$: PO
KE XT%,XAZ: POKE XS%,XAZ: RETURN
10100 HOME : VTAB XB%: PRINT "Speichern des Bildes auf Diskette? J(a
)/N(ein)": GET B$: PRINT B$: IF B$ = "N" THEN 310
10110 GOTO 8000
10200 POKE XW%,XAZ: POKE XU%,XAZ
10210 FOR I = XC% TO XV% STEP 19
10220 HPLOT XAZ,I TO XEZ,I: NEXT : GET A$: PRINT A$: POKE XT%,XAZ: P
OKE XS%,XAZ: GOTO 7030
11000 BF = (S5 - S2 * S1 / MA%) / (S3 - S1 * 2 / MA%):AQ = (S2 - BF *
S1) / MA%
11010 MB% = BF * XAZ + AQ: IF MB% <= 0 OR MB% >= XV% THEN XAZ = X
AZ + 5: GOTO 11010
11020 MC% = BF * XX% + AQ: IF MC% >= 191 OR MC% <= XAZ THEN XX% =
XX% - 5: GOTO 11020
11025 HOME : VTAB XB%: PRINT "L(inie)/P(unkte)?: GET A$: POKE XW%,0
: POKE XU%,0: HCOLOR= 7: IF A$ < > "L" THEN 11040
11030 HPLOT XAZ,MB% TO XX%,MC%
11040 HPLOT XAZ,MB%: HPLOT XX%,MC%:XAZ = 0:XX% = 279: GET A$: PRINT
A$: POKE XT%,XAZ: POKE XS%,XAZ: RETURN

```

11. Zusammenfassung

Die Oligomerisierung von Alkinen einschließlich des Acetylens selbst geht auf REPPE und das Jahr 1940 zurück. Sie ist bezüglich ihrer Anwendung zur Synthese zyklischer und linearer Oligomere speziell mit Nickelverbindungen als Katalysatoren relativ breit untersucht worden.

In Bezug auf ein Verständnis des Einflusses, den Komplextyp, Liganden und Substrat auf die Produktpalette haben, steht man dagegen noch am Anfang. Es zeichnet sich aber ab, daß die verschiedenen Oligomertypen jeweils nach einem anderen Mechanismus gebildet werden: Die Cyclotetrameren über dimere Nickelkomplexe, die Cyclotrimeren über Nickelacyclopentadienstrukturen und die linearen Oligomeren über Nickelhydridstufen.

Die Dimerisierung endständiger Alkine mit Rhodiumphosphinkomplexen ist 1968 von WILKINSON und SINGER beschrieben worden. Diese Reaktion, die den Vorteil einer engeren Produktpalette hat, ist in der vorliegenden Arbeit näher untersucht worden.

Die dimeren Reaktionsprodukte wurden zum größten Teil isoliert und mit Hilfe der IR-, ^1H -NMR- und Massenspektroskopie sowie Elementaranalysen charakterisiert und identifiziert. Ihre mengenmäßige Verteilung wurde zusammen mit den Anteilen linearer und zyklischer Trimerer gaschromatographisch ermittelt.

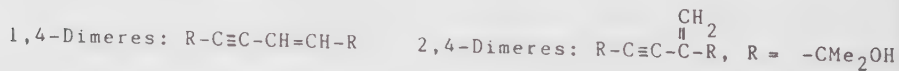
Vergleichende Untersuchungen sollten Aufschluß darüber geben, welchen Einfluß eine α -Hydroxygruppe auf die Dimerisierung von Alkinen mit Rhodiumkomplexen ausübt.

Die Geschwindigkeit der Dimerisierung von 3-Trimethylsilyloxy-1-alkinen ist durchschnittlich um eine Zehnerpotenz geringer als die der entsprechenden Alkinylverbindungen (k_{exp} 1-Hexin-3-ol = $9 \cdot 10^{-3}$, k_{exp} 3-Trimethylsilyloxy-1-hexin = $7 \cdot 10^{-4}$). Hierfür werden sterische Effekte im Übergangskomplex verantwortlich gemacht. Experimente mit trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol und mit 3-Methyl-1-penten-3-ol zeigen, daß eine Hydroxygruppe, die zur Komplexbildung mit einer RhCl -Gruppe befähigt sein sollte, die Di-

merisierung begünstigt.

Umfangreichere Untersuchungen galten der Erstellung von Ligandkonzentrations-Steuerungskarten. Anhand dieser von HEIMBACH eingeführten Methode konnten für das System Rhodiumkomplex / 3-Methyl-1-butan-3-ol mit steigenden Mengen verschiedener Phosphor-Liganden Umschaltprozesse bezüglich der Produktpalette in Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Parametern der Liganden erfaßt werden. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

- a) der aktivste Ligand für eine Dimerisierung ist das $\emptyset_3P$ im Verhältnis 10 : 1 zum Rhodium.
- b) der aktivste Ligand für eine Trimerisierung (Hauptprodukt Tri-(1'-hydroxy-1'-methyl)äthylbenzol) ist das Tri-o-methoxyphenylphosphin, im Verhältnis 2 : 1 zum Rhodium eingesetzt.
- c) Abhängig von dem elektronischen Einfluß, den die Liganden auf die Bindungssphäre des Rhodiums ausüben, führen im Vergleich zum $\emptyset_3P$ stärkere Donatoren ($\emptyset_3N$, $\emptyset_2RP$, $\emptyset R_2P$, R_3P ; R = Alkyl) und auch stärkere Akzeptoren ($(\emptyset\emptyset)_3P$, $\emptyset_3As$; R = Aryl) zu weniger aktiven Katalysatorsystemen.
- d) Sterisch anspruchsvollere Liganden erhöhen den Anteil des 2,4-Dimeren im Gemisch der Dimeren und den Anteil der Trimeren im Gemisch der Di- und Trimeren ($P(p\text{-tolyl})_3$: 2,4-Dimeres / 1,4-Dimeres = 1:9, Dimere/Trimere = 20:1; $P(o\text{-tolyl})_3$: 2,4-Dimeres / 1,4-Dimeres = 9:1, Dimere / Trimere = 9:1).



- e) Die erste Assoziation der Liganden aktiviert stets gegenüber dem "ligandfreien" Rhodium(I)komplex, wobei diese Aktivierung in Abhängigkeit vom Liganden sehr unterschiedlich ist. Ein zweiter Ligand führt in der Regel zur Bevorzugung der Dimeren. Bei hohen Ligandkonzentrationen werden mit einigen Liganden ($P\emptyset_3$, $Cy_2P\emptyset$, PCy_3 , $P(p\text{-Cl-}\emptyset)_3$, $P(o\text{-OCH}_3\text{-}\emptyset)_3$) Stop-Komplexe gebildet.

Es wurde der Versuch einer Korrelation verschiedener Produktparameter als Funktion eines elektronischen und sterischen Parameters der P-Liganden mit Hilfe von Polynomen maximal fünften Grades unternommen.

Sterische Effekte der Substratmoleküle sind qualitativ zu erkennen, z.B. in der Reihe 3-Trimethylsilyloxy-1-pentin, TMSO-3-methyl-1-pentin, TMSO-3,4-dimethyl-1-pentin und TMSO-3,4,4-trimethyl-1-pentin. Sie können aber ohne Kenntnis des gesamten Reaktionsablaufs und der elektronischen Effekte der verschiedenen Bindungsweisen der Substratmoleküle nicht näher gedeutet werden.

Vorversuche zur Dimerisierung des Racemats enantiomerer Hydroxyalkine mit Rhodium-Katalysatorsystemen, die einen Übergang auf chirale Katalysatorsysteme erlauben würden, verliefen insoweit befriedigend, daß eine chirale katalytische Synthese auch für diese Reaktion möglich erscheint.

- 14) *ibid* p. 623
- 15) *ibid* p. 655, 672, 674
- 16) D.H. Williams, I. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2.Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1971
- 17) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 1.Auflage, Springer Verlag, Berlin 1976
- 18) H.J. Hediger, *Infrarotspektroskopie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1971
- 19) W. Benz, *Massenspektrometrie organischer Verbindungen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1969, p. 347
- 20) H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, Taschentext 5, Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 21) E.S. Swinbourne, *Auswertung und Analyse kinetischer Messungen*, Taschentext 37, Verlag Chemie, Weinheim 1975
- 22) A.A. Frost, R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964
- 23) K.L. Laidler, *Reaktionskinetik I, homogene Gasreaktionen*, BI-Hochschultaschenbuch 290/290a, Bibliographisches Institut, Mannheim 1970
- 24) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma und H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1907 (1983)
- 25) R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 4, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965
- 26) L.S. Ettre, F.J. Kabot, *Analyt. Chem.* 34, 1431 (1962)

- 27) L. Sachs, Angewandte Statistik, 6.Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1983, p. 50, 299
- 28) ibid. p. 76
- 29) ibid. p. 109, 195
- 30) ibid. p. 91 ff
- 31) ibid. p. 74, 252 ff.
- 32) ibid. p. 256
- 33) ibid. p. 116 - 124
- 34) ibid. p. 335
- 35) ibid. p. 346
- 36) W. Rödel, G. Wölm, Grundlagen der Gas-Chromatographie, 3.Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, p. 128
- 37) R.C. Petersen, J. Org. Chem. 29, 3133 (1964)
- 38) D.C. Wigfield, D.J. Phelps, J. Org. Chem. 41, 2396 (1976)
- 39) G.L. Squires, Meßergebnisse und ihre Auswertung, Verlag de Gruyter, Berlin 1971, p. 40
- 40) R.A. Fisher, F. Yates, Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research, Oliver & Boyd Ltd., Edinburgh 1963, p.46, Table III
- 41) ibid. p.47, Table IV
- 42) R. Ludwig, Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Vieweg Verlag, Braunschweig 1969, p. 19

- 43) E. Kreyszig, Statistische Methoden und ihre Anwendungen, 5.Auflage, Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1975, p. 182
- 44) R. Zurmühl, Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1965, p. 154 ff.
- 45) ibid. p. 323 ff.
- 46) ibid. p. 135 ff.
- 47) ibid. p. 329 ff.
- 48) Inorganic Synthesis, Band XIV, p. 93, Verlag Mc Graw-Hill, 1973
- 49) Inorg. Synth., Bd. XV, p. 14, Verlag Mc Graw-Hill, 1974
- 50) Inorg. Synth., Bd. VII, p. 100, Verlag Mc Graw-Hill, 1963
- 51) Inorg. Synth., Bd. VIII, p. 211, Verlag Mc Graw-Hill, 1966
- 52) H.N. Rydon, B.L.Tonge, J. Chem. Soc., 3043 (1956)
- 53) M.V. Russo, Tetrahedron Letters , 2655 (1976)
- 54) P. Chini, J. Chem. Soc. (C), 836 (1967)
- 55) R. Berger, Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Essen 1980, p. 154 ff
- 56) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2953 (1970)
- 57) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2956 (1970)
- 58) T. Bartlik, T. Himmler, H.-G. Schulte, K. Seevogel, J. Orgmet. Chem. 274, 29 (1984)
- 59) C.A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977)
- 60) D.R. Mc Alister, J.E. Bercaw, R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1666 (1977)

- 61) S. Yoshikawa, K. Aoki, J. Kiji, J. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 3239 (1975)
- 62) P. Heimbach, H. Schenkluhn, Top. Curr. Chem. 92, 45 (1980)
- 63) F. Brille, J. Kluth, H. Schenkluhn, J. Mol. Cat. 5, 27 (1979)
- 64) R. Romanet, B. Wojtkowiak, Bull. Soc. Chim. France 27, 1500 (1960)
- 65) L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Kap. "Deuterium labelling in Organic Chemistry", Elsevier 1971
- 66) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/2a, p. 139
- 67) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/1, p. 118 u. 136
- 68) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. X/4, p. 659
- 69) H. Mager, Moderne Regressionsanalyse, 1. Auflage, Salle Verlag, Frankfurt 1982, p. 296
- 70) A. Merz, Angew. Chem. 85, 868 (1973)
- 71) E.J. Corey, D. Floyd, B.H. Lipshutz, J. Org. Chem. 43, 3418 (1978)
- 72) D.R. Benedict, T.A. Bianchi, L.A. Cate, Synthesis 428 (1979)
- 73) R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5681 (1972)
- 74) C. Glaser, Liebigs Ann. 154, 137 (1870)
- 75) C. Glaser, Ber. Deut. Chem. Ges. 2, 422 (1869)
- 76) G. Elington, W. Mc Crae, Adv. Org. Chem. 4, 225 (1963)
- 77) W. Reppe, Liebigs Ann. 596, 51 (1955)

- 78) F. Strauss, Liebigs Ann. 342, 190 (1905)
- 79) R.J. Kern, Chem. Comm., 706 (1968)
- 80) S. Yoshikawa, J. Kiji, J. Furukawa, Makromol. Chem. 178, 1077 (1977)
- 81) L. Carlton, G. Read, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1631 (1978)
- 82) H. Schenkluhn, Habilitationsschrift, Universität Essen 1982
- 83) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, T. Bartik, P. Ndalut, H.-G. Preis und H. Sturm, Kontakte (Merck) 2, 3 (1982); Kontakte (Merck) 3, 33 (1982); Kontakte (Merck) 1, 16 (1983); Kontakte (Merck) 2, 14 (1983)
- 84) J.D. Rose, F.S. Statham, J. Chem. Soc. 69 (1950)
- 85) L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, R.N. Reusch, J. Org. Chem. 26, 5155 (1961)
- 86) L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, J. Org. Chem. 26, 5163 (1961)
- 87) E.C. Colthup, L.S. Meriwether, J. Org. Chem. 26, 5169 (1961)
- 88) L.S. Meriwether, M.F. Leto, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, J. Org. Chem. 27, 3930 (1962)
- 89) W. Hübel, C. Hoogzand, Chem. Ber. 93, 103 (1960)
- 90) L. Sachs, Angewandte Statistik, 6.Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1983, p. 75
- 91) G. Wilkinson (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, vol. 8, p. 410, Pergamon Press, Oxford 1982
- 92) H.A. Schaefer, R. Marcy, Th. Rüping, H. Singer, J. Organometal. Chem. 240, 17 (1982)

- 93) H.J. Schmitt und H. Singer, J. Organometal. Chem. 153, 165
(1978)
- 94) H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, J. Organometal. Chem. 139, 157 (1977)

Literatur zu den Computer-Programmen:

W. Dederichs, Applesoft-Basic, 1.Aufl., Taschenbuch Nr.603, Bibliographisches Institut, Mannheim 1982

Basic Programming Reference Manual, Apple Computer Inc., Cupertino 1978

L e b e n s l a u f

Name	Thomas Rüping
Herkunft	geboren am 14.2.1953 in Düsseldorf Vater: Diplomkaufmann Dr. Friedrich Rüping, evang. Mutter: Erika Rüping, geb. Bönninger, evang.
Schulbesuch	1959-1963 evang. Christoph-Steinmeyer- Volksschule, Düsseldorf 1963-1971 städt. Geschwister-Scholl-Gymnasium, Düsseldorf. Dort Abitur (1971)
Studium	Wintersemester 1971/72 - Sommersemester 1978: Chemie, Ausbildungsgang "Diplom", an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Dort Diplomchemiker-Hauptprüfung (8.2.1978) Gesamturteil: gut Wintersemester 1973/74 - Wintersemester 1978/79: Musik, Hauptfach Violine, an der Staatlichen Hoch- schule für Musik Westfalen-Lippe, Institut Münster. Dort Staatliche Musiklehrer-Prüfung (3.11.1978) Note im künstlerischen Hauptfach: gut
praktische Tätigkeit	1.8.1979 - 31.7.1983 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (Insti- tut für die Ausbildung von Lehramtskandidaten in Chemie).

